

CHARAKTERYSTYKA MACIERZYSTOŚCI WYBRANYCH UTWORÓW FLISZOWYCH W PRZYGRANICZNEJ STREFIE POLSKICH KARPAT ZEWNĘTRZNYCH

**Source rock characteristic of the selected flysch deposits
in the transfrontier area of the Polish Outer Carpathians**

**Paweł KOSAKOWSKI, Dariusz WIĘCŁAW
& Maciej Jerzy KOTARBA**

*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska;
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: kosak@agh.edu.pl*

Treść: Charakterystykę geochemiczną poziomów potencjalnie macierzystych utworów fliszowych jednostek alochtonicznych wschodniej części polskich Karpat Zewnętrznych wykonano dla dolnokredowych warstw wierzowskich, lgockich i spaskich, górnokredowych warstw istebniańskich i inoceramowych oraz oligoceńskich warstw menilitowych. W analizie wykorzystano wyniki badań geochemicznych 875 próbek skał z profili 11 odwiertów i 48 odsłoneń w polskiej i przygranicznej ukraińskiej części Karpat Zewnętrznych. Wyniki badań geochemicznych potwierdzają, że warstwy menilitowe są najlepszymi skałami macierzystymi. Ropotwórczy kerogen II typu jest generalnie niedojrzały lub dojrzały w fazie wczesnej „okna ropnego”. Parametry kinetyczne kerogenu warstw menilitowych są zbliżone w jednostkach śląskiej i skolskiej oraz wyraźnie niższe w jednostce borysławsko-pokuckiej. Pozostałe analizowane kredowe wydzielienia litostratigraficzne lokalnie spełniają ilościowe kryterium macierzystości i mogą uzupełniać bilans węglowodorowy utworów fliszowych Karpat.

Słowa kluczowe: geochemia naftowa, potencjał węglowodorowy, Karpaty Zewnętrzne, warstwy menilitowe, kreda górna, kreda dolna

Abstract: Potential source rock horizons of the flysch cover were geochemically characterized in the eastern border area of the Polish flysch Carpathians: Lower Cretaceous Verovice, Lgota and Spas Beds, Upper Cretaceous Istebna and Inoceranian Beds as well as Oligocene Menilite Beds. The results of geochemical analyses of 875 rock samples collected from 11 boreholes and 48 outcrops in the Polish Outer Carpathians as well as from the adjacent Ukrainian were analyzed. The results indicate that Menilite Beds are the best source rocks of the Carpathian flysch cover in all analyzed tectonic units. The oil-prone Type II kerogen, deposited in marine environment of regular salinity, was proved to be usually immature or mature at an early stage of “oil window”. Kinetic parameters of organic matter dispersed in the Menilite Beds, calculated based on organic sulphur content, are similar for the Silesian and Skole units and significantly lower in the Boryslav-Pokuttya Unit. The remaining lithostratigraphic divisions: Verovice, Lgota, Spas, Istebna and Inoceranian Beds, locally meet the source-rock requirements and can supplement the hydrocarbon balance of the Carpathians.

Key words: petroleum geochemistry, hydrocarbon potential, Outer Carpathians, Menilite Beds, Upper Cretaceous, Lower Cretaceous

WSTĘP

Analizowany obszar obejmuje przygraniczną, polską część Karpat Zewnętrznych, jednej z największych prowincji naftowych Europy środkowej (Fig. 1). Dotychczasowe badania wskazywały, że głównym poziomem macierzystym tej prowincji są oligoceńskie warstwy menilitowe. Prezentują one dobre i bardzo dobre cechy macierzyste. Warstwy menilitowe zawierają wysokie ilości węgla organicznego (TOC), przekraczające nawet 20% wag. (ten Haven *et al.* 1993, Bessereau *et al.* 1996, Kruge *et al.* 1996, Matyasik & Kupisz 1996, Köster *et al.* 1998a, b, Kotarba *et al.* 2007). Ich macierzystość została potwierdzona również w ukraińskiej części Karpat m.in. przez Koltuna (1992), Koltuna *et al.* (1998) oraz Kotarbę *et al.* (2005, 2007). Ponadto Curtis *et al.* (2004) na podstawie wyników badań geochemicznych zdefiniował trzy facje organiczne w obrębie warstw menilitowych polskich Karpat. W obrębie jednostki śląskiej jest obecna materia organiczna typu II, w części wschodniej jednostki skolskiej dominuje lądowy kerogen III typu, a w jej części zachodniej stwierdzono większy udział wysokoreaktywnego kerogenu typu II-S.

Oprócz warstw menilitowych badania geochemiczne innych wydziałów litostratygraficznych Karpat Zewnętrznych wykazały również obecność poziomów skał spełniających kryterium macierzystości w obrębie utworów kredy dolnej i częściowo kredy górnej (np. Matyasik 1994, Kruge *et al.* 1996, Bessereau *et al.* 1996, Matyasik & Steczko 1998, Kotarba & Koltun 2006, Matyasik 2006).

W niniejszej pracy dokonano podsumowania wyników dotychczasowych badań w analizowanym obszarze oraz na podstawie oceny macierzystości warstw menilitowych, warstw kredy górnej i kredy dolnej dokonano rekonstrukcji pierwotnych parametrów ilościowych oraz stopnia transformacji z wykorzystaniem indywidualnych parametrów kinetycznych przemian kerogenu.

POZYCJA GEOLOGICZNA OBSZARU BADAŃ

Obszar badań objął swym zasięgiem polską i częściowo ukraińską przygraniczną część jednostki borysławsko-pokuckiej oraz wschodnią część polskiego sektora jednostki skolskiej, podśląskiej i śląskiej (Fig. 1).

Profil **jednostki śląskiej** jest podobny na całym obszarze jej występowania. Na obszarze objętym badaniami występują głównie osady najwyższej części profilu – seria menilitowo-krośnieńska (Jankowski *et al.* 2004). Starsze facje typowe dla tej jednostki znane są z wierceń oraz nielicznych odsłonień powierzchniowych. Jej profil rozpoczynają warstwy cieczyńskie przykryte przez łupki wierzowskie z wkładkami piaskowców grodziskich. Wyższą część profilu dolnej kredy tworzą warstwy lgockie. Ku północy w serii podśląskiej zastąpione są w części dolnej przez gruboławicowe, kwarcowe piaskowce lgockie dolne, a w części górnej – przez warstwy gezowe. Wyższą część profilu górnej kredy stanowią warstwy istebniańskie (facja śląska) i margle węglowieckie (facja podśląska). Młodsza część profilu to łupki pstre, niekiedy z wkładkami piaskowców ciężkowickich oraz warstwy hieroglifowe. Górna część profilu jednostki śląskiej i podśląskiej to podobnie wykształcona seria menilitowo-krośnieńska, dzielona na warstwy menilitowe oraz krośnieńskie dolne i górne (Malata *et al.* 2007).

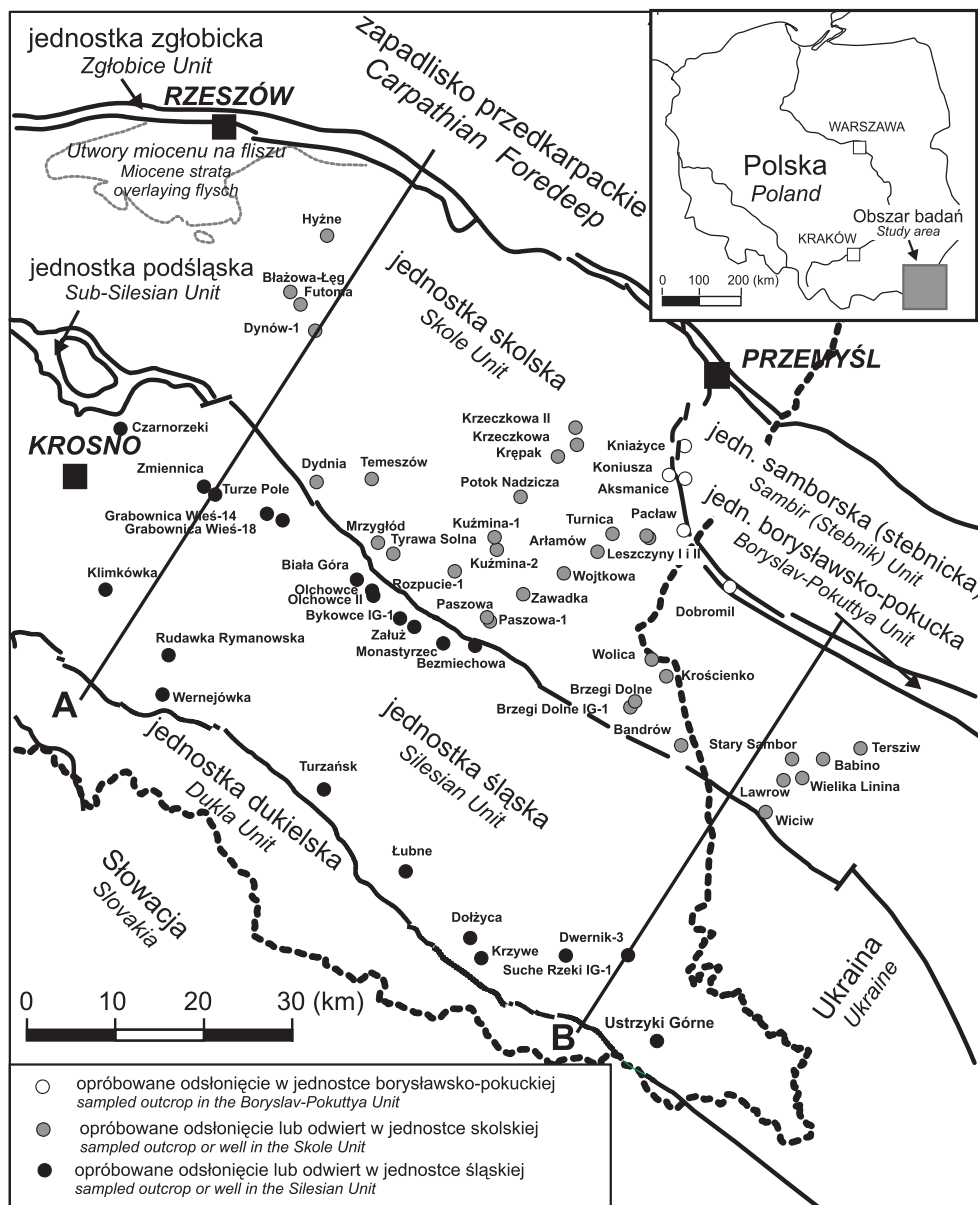


Fig. 1. Schematyczna mapa geologiczna wschodniej części polskich i zachodniej części ukraińskich Karpat Zewnętrznych (wg Oszczyzko 1997, Jankowskiego *et al.* 2004, Ślączi *et al.* 2006, uproszczona) ukazująca położenie jednostek tektonicznych, miejsc poboru próbek i trawersów geologicznych (patrz Fig. 11)

Fig. 1. Geological sketch map of the eastern part of the Polish and western part of the Ukrainian Outer Carpathians (modified after Oszczyzko 1997, Jankowski *et al.* 2004, Ślączi *et al.* 2006) showing the location of tectonic units, rock sampling sites and geologic profiles (*cf.* Fig. 11)

Profil **jednostki skolskiej** na obszarze Polski rozpoczynają dolnokredowe (barrem-
-alb) warstwy spaskie. Powyżej nich występuje szeroko rozprzestrzeniony, również poza
jednostką skolską, poziom zielonych i pstrych łupków z radiolarytami i łupkami mangan-
owymi zwanych formacją z Dołhego (cenoman-turon?) (Kotlarczyk 1978). Wyżej wy-
stępują margle krzemionkowe (turon-koniak). Na nich zalegają szeroko rozprzestrzenione
turbidytowe warstwy inoceramowe. Nad nimi występują paleoceancko-dolnoeocenijskie łupki
pstre, a powyżej nich drobnorytmiczny flisz warstw hieroglifowych (eocen) (Rajchel 1990).
Granica między nimi jest lokowana w obrębie wyższej części eocenu dolnego w łuskach
brzeźnych lub niższej części eocenu środkowego na pozostałym obszarze jednostki (Kot-
larczyk 1988). Na warstwach hieroglifowych zalega poziom margli globigerynowych
(eocen-oligocen), powyżej którego osadziły się warstwy menilitowe (oligocen-najniższy
miocen), z poziomem rogowców w części spągowej (Kotlarczyk & Leśniak 1990). Zawie-
rają one zwykle liczne wkładki lub pakiety do kilkusetmetrowej miąższości piaskowców
kliwskich. Warstwy menilitowe ku górze są stopniowo zastępowane przez warstwy przejś-
ciowe, a następnie przez warstwy krośnieńskie dolne. Wydzielenia te występują głównie
w wewnętrznej części jednostki skolskiej. Ku północy i zachodowi pojawiają się coraz póź-
niej, a w bardziej zewnętrznych elementach nie są w ogóle wykształcone. Tam sedymenta-
cja warstw menilitowych trwała aż do wczesnego miocenu i jest zastępowana bezpośrednio
przez podobne litologicznie warstwy krośnieńskie górne (Żgiet 1961).

Jednostka borysławsko-pokucka znana jest przede wszystkim z terenu Ukrainy. Jej
obecność na terenie Polski jest kontrowersyjna. Jedynie w odwiercie Kuźmina-1 i Jasień
IG-1 część badaczy dopuszcza możliwość występowania utworów charakterystycznych dla
tej jednostki (Żytko 1972, Cisek *et al.* 1988, Jucha 1989). Na podstawie najnowszych badań
Jankowski *et al.* (2004) widzą jej kontynuację na terytorium Polski w fałdzie Koniuszy, co
już wcześniej sugerował Kotlarczyk (1988). Jej profil jest wykształcony identycznie jak
jednostki skolskiej, z tą różnicą, że kończy się on solonośnymi warstwami worotysz-
czańskimi wieku miocenijskiego. Utwory jednostki borysławsko-pokuckiej zostały głęboko
pograżone poprzez nasunięcie płaszczowiny skolskiej, a molasowe utwory warstw woro-
tyszczczyńskich stały się doskonałym uszczelnieniem dla największych złóż ropy i gazu
w polsko-ukraińskich Karpatach (Koltun 1992, Koltun *et al.* 1998, Kotarba & Koltun 2006).

MATERIAŁ BADAWCZY

W obszarze objętym badaniami zebrano sumarycznie wyniki badań geochemicznych
875 próbek skał potencjalnie macierzystych pobranych w profilach 11 odwiertów i 43
odsłoneń w polskiej części Karpat Zewnętrznych oraz pięć odsłoneń z części ukraińskiej
(Fig. 1).

Z jednostki borysławsko-pokuckiej pobrano 33 próbki z utworów menilitowych. Ma-
teriał ten pochodził z odsłoneń Aksmanice, Kniażyce, Koniusza i Paclaw z polskiej części
tej jednostki oraz z odsłoneń Dobromil z części ukraińskiej (Fig. 1).

Z jednostki skolskiej materiał analityczny stanowiło 359 próbek z warstw menilito-
wych, 107 z warstw inoceramowych i 127 z warstw spaskich. Łupki menilitowe z polskiej
części tej jednostki opróbowano w odsłoneńcach Arłamów, Bandrów, Błażowa-Łęg, Brzegi
Dolne, Dydnia, Futoma, Hyżne, Krepak, Krościenko, potok Nadzicza, Temeszów, Turnica,

Tyrawa Solna, Wojtkowa, Wolica i Zawadka oraz w odwiertach Brzegi Dolne IG-1, Kuźmina-1, -2, Paszowa-1 i Rozpucie-1 (Fig. 1). Ponadto z ukraińskiej, przygranicznej części wykorzystano wyniki badań z odsłoneń Babino, Lawrow, Wiciw i Wielika Linina. Próbkę z warstw inoceramowych jednostki skolskiej pochodziły z odwiertów Dynów-1, Kuźmina-1, -2 i Paszowa-1 oraz z odsłoneń Leszczyny II (Fig. 1). Warstwy spaskie tej jednostki opróbowano w odwiertach Dynów-1, Kuźmina-1 i Kuźmina-2 oraz odsłoneń Tersziw, Krzeczkowa (dwa odsłoneń), Leszczyny (dwa odsłoneń) i Stary Sambor (Fig. 1).

W celu scharakteryzowania utworów jednostki śląskiej analizy geochemiczne wykonano dla 176 próbek pobranych z warstw menilitowych, 23 z warstw istebniańskich oraz 50 z warstw wierzowskich i Igockich. Próbkę z warstw menilitowych pochodziły z odsłoneń Bezmiechowa, Dołżyca, Klimkówka, Krzywe, Łubne, Monastyrzec, Rudawka Rymanowska, Turzańsk, Turze Pole, Ustrzyki Górne, Wernejówka oraz z odwiertów Dwernik-3 i Suche Rzeki IG-1 (Fig. 1). Próbkę z kredy górnej pobrano w odsłoneń w Czarnorzekach i Zmiennicy oraz odwiertach Dwernik-3, Grabownica Wieś-14 i -18. Utwory kredy dolnej opróbowano w odsłoneń Biała Góra, Olchowce i Załuż oraz odwiertach Bykowiec IG-1, Grabownica Wieś-14 i -18 (Fig. 1).

Z jednostki podśląskiej materiał badawczy pochodził jedynie z warstw Igockich z odwiertu Bykowiec IG-1 (Fig. 1). Sumarycznie pobrano tam 43 próbki rdzeniowe.

METODYKA BADAŃ ANALITYCZNYCH

Próbki pobrane z odsłoneń przed wykonaniem badań zostały dokładnie przemyte wodą i wysuszone w temperaturze pokojowej. Całą próbkę skruszono do frakcji poniżej 2 cm, po czym uśredniono i pobrano reprezentatywne około 150 g, które zmielono do frakcji poniżej 0.2 mm do badań geochemicznych.

Analizę pirolityczną wykonano na aparacie Rock-Eval II wyposażonym w moduł do oznaczania węgla organicznego (Espitalié *et al.* 1985). Ekstrakcję przeprowadzono w aparacie SOXTEC, stosując jako rozpuszczalnik mieszaninę dichlorometan:metanol (93:7). Z wyekstrahowanych bituminów, stosując *n*-heksan, wydzielono frakcję asfaltenową. Uzyskane malteny (mieszanina węglowodorów nasyconych, węglowodorów aromatycznych i żywic) rozdzielono na poszczególne frakcje, stosując kolumnę chromatograficzną (0.8 × 25 cm) wypełnioną tlenkiem glinu i silkazelem (2:1) oraz wykorzystując jako eluenty odpowiednio *n*-heksan, toluen i mieszaninę toluen-metanol (1:1 obj.). Zawartość siarki całkowitej oznaczono na aparacie LECO SR-12. Zawartość siarki siarczanowej i pirytowej oznaczono wagowo, odpowiednio według norm PN-77/G-04514.09 oraz PN-77/G-04514.11. Siarkę elementarną oznaczono wagowo w wyekstrahowanych bituminach przez reakcję z metaliczną miedzią (Hunt 1996). Zawartość siarki organicznej oznaczono na aparacie LECO SR-12 w próbce pozbawionej nieorganicznych form siarki. Siarkę siarczkową obliczono jako różnicę pomiędzy całkowitą zawartością siarki a sumą zawartości oznaczonych wcześniej form siarki (siarczanowej, pirytowej, elementarnej i organicznej). Dystrybucję *n*-alkanów i izoprenoidów oznaczono we frakcji węglowodorów nasyconych na chromatografii gazowej firmy Hewlett Packard 5890 seria II wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz kolumnę kapilarną o długości 25 m i średnicy wewnętrznej 0.32 mm z fazą stacjonarną HP-1 (*Methyl Silicone Gum*) o grubości filmu 0.52 μm. Komora

termostatowa chromatografu była programowana następująco: początek analizy 110°C przez 1 min, wzrost liniowy temperatury 5°C/min do temperatury 315°C, izotermiczne ogrzewanie w 315°C przez 15 min. Jako gazu nośnego użyto azotu (przepływ przez kolumnę wynosił 2.7 ml/min). Pomiar składu trwałych izotopów węgla w bituminach i ich poszczególnych frakcjach (węglowodory nasycone, węglowodory aromatyczne, żywice, asfalteny) wykonano metodą *on-line* na spektrometrze masowym Finnigan Delta Plus sprzężonym z analizatorem elementarnym Carlo Erba 1108 EA. Skład trwałych izotopów węgla w bituminach, ich frakcjach oraz kerogenie podano w konotacji $\delta^{13}\text{C}$ względem wzorca PDB. Błąd całkowity oznaczenia $\delta^{13}\text{C}$, uwzględniający preparatykę próbki, wynosi $\pm 0.2\%$.

CHARAKTERYSTYKA MACIERZYSTOŚCI WYBRANYCH UTWORÓW KARPAT FLISZOWYCH

Interpretację wyników badań geochemicznych podporządkowano ilościowej analizie macierzystości z progowym warunkiem dla skał ilastych o zawartości 0.5% wag. węgla organicznego (Hunt 1996). Identyfikację typu genetycznego kerogenu i stopnia jego dojrzałości termicznej oparto na klasycznych kryteriach macierzystości podanych m.in. przez Espitalié & Bordenave'a (1993) oraz Petersa & Cassé (1994).

W celu stwierdzenia syn- lub epigenetyczności węglowodorów obecnych w skale z rozproszonym w nich kerogenem zastosowano kryterium wskaźnika produktywności PI, korelację pomiędzy zawartością węglowodorów S_1 a całkowitą zawartością węgla organicznego (TOC) (Fig. 2) oraz ilością ekstrahowalnych węglowodorów C_{15+} a TOC (Fig. 3). Uzyskane wyniki pozwoliły na identyfikację próbek zawierających węglowodory epigenetyczne i wydzielenie ich z interpretacji macierzystości i rekonstrukcji pierwotnych parametrów ilościowych. Z przeprowadzonych analiz wynika, że w wyróżnionych profilach skał macierzystych analizowanych jednostek tektonicznych Karpat Zewnętrznych udział próbek z przewagą węglowodorów napływowych jest niewielki, głównie w warstwach kredy dolnej i nie przekracza 10% badanej populacji (Fig. 2 i 3).

Charakterystyka macierzystości warstw menilitowych

Materiał badawczy do oceny macierzystości warstw menilitowych został pobrany z jednostki śląskiej, skolskiej i borysławsko-pokuckiej. Największą populację stanowią próbki z jednostki skolskiej i pochodzą one głównie z odsłoneń powierzchniowych.

Jednostka śląska

Macierzystość warstw menilitowych jednostki śląskiej została określona na podstawie wyników badań geochemicznych 176 próbek pochodzących z odwiertów Dwernik-3, i Suche Rzeki IG-1 oraz z odsłoneń Bezmiechowa, Dołżyca, Klimkówka, Krzywe, Łubne, Monastyrzec, Rudawka Rymanowska, Turzańsk, Turze Pole, Ustrzyki Górne i Wernejówka (Fig. 1).

Ilościowa analiza macierzystości oparta na wynikach analizy pirolitycznej Rock-Eval wskazuje na bardzo dobry potencjał naftowy warstw menilitowych. Zawartości węgla orga-

nicznego są wysokie, przekraczają nawet 17% wag., przy medianie wynoszącej 3.6% wag. (Tab. 1, Fig. 4). Równie wysokie zawartości węglowodorów i bituminów oraz wielkości wskaźnika wodorowego HI potwierdzają wysoki potencjał naftowy warstw menilitowych (Tab. 1).

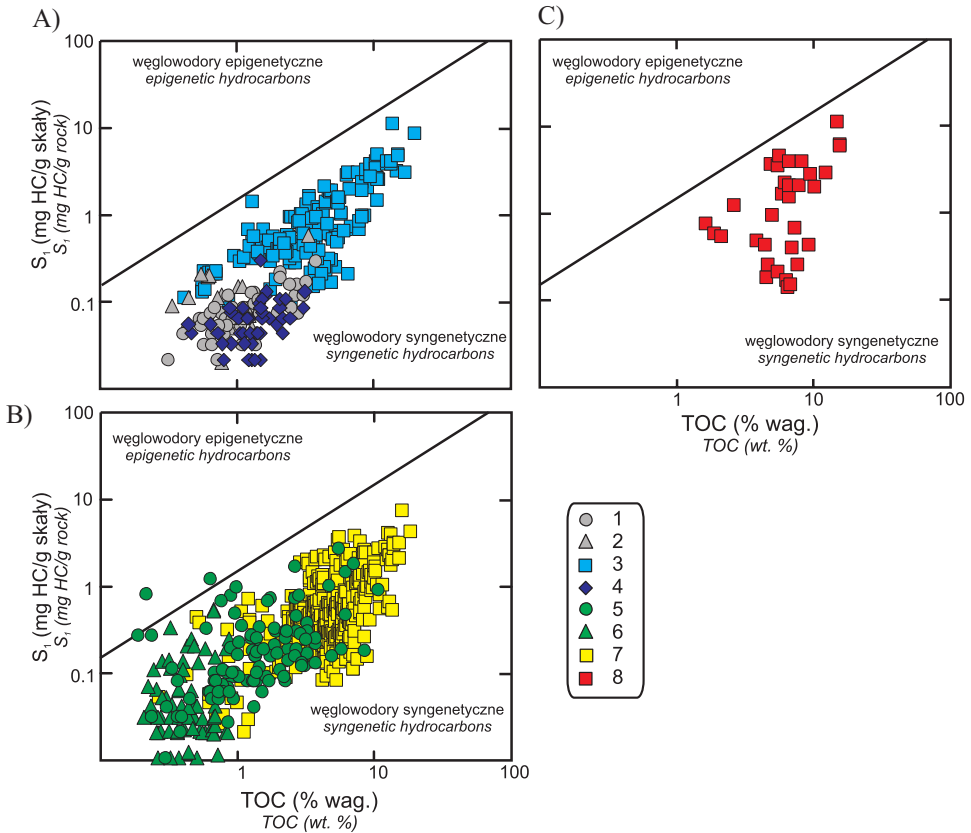


Fig. 2. Identyfikacja węglowodorów napływowych w badanych poziomach jednostki śląskiej i podśląskiej (A), skolskiej (B) oraz borysławsko-pokuckiej (C) wschodniej części polskich i zachodniej części ukraińskich Karpat Zewnętrznych, na podstawie korelacji zawartości węglowodorów S_1 i całkowitej zawartości węgla organicznego. Przebieg granicy według Smitha (1994). Jednostka śląska: 1 – warstwy kredy dolnej (wierzowskie i lgockie), 2 – warstwy kredy górnej (istebniańskie), 3 – warstwy menilitowe; jednostka podśląska: 4 – warstwy kredy dolnej (lgockie); jednostka skolska: 5 – warstwy kredy dolnej (spaskie), 6 – warstwy kredy górnej (inoceramowe), 7 – warstwy menilitowe; jednostka borysławsko-pokucka: 8 – warstwy menilitowe

Fig. 2. Identification of epigenetic hydrocarbons in the investigated strata of the Silesian and Sub-Silesian (A), Skole (B) and Boryslav-Pokutyta (C) units of the eastern part of the Polish and western part of the Ukrainian Outer Carpathians based on correlation of oil and gas yield (S_1) and total organic carbon (TOC) content. Boundary after Smith (1994). Silesian Unit: 1 – Lower Cretaceous (Wierzowice and Lgota Beds), 2 – Upper Cretaceous (Istebna Beds), 3 – Menilite Beds; Sub-Silesian Unit: 4 – Lower Cretaceous (Lgota Beds); Skole Unit: 5 – Lower Cretaceous (Spass Beds), 6 – Upper Cretaceous (Inoceranian Beds), 7 – Menilite Beds; Boryslav-Pokutyta Unit: 8 – Menilite Beds

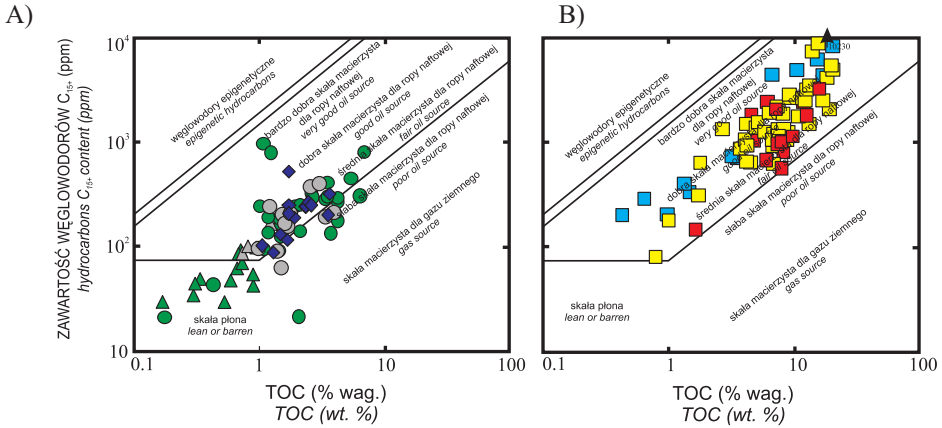


Fig. 3. Diagram potencjalnej macierzystości (A) kredy dolnej i górnej oraz (B) warstw menilitowych jednostki boryslawsko-pokuckiej, skolskiej, podśląskiej i śląskiej wschodniej części polskich i zachodniej części ukraińskich Karpat Zewnętrznych na podstawie korelacji zawartości węglowodorów C₁₅₊ i całkowitej zawartości węgla organicznego. Klasyfikacja według Hunta (1979) i Leenheera (1984). Objasnienia symboli – patrz figura 2

Fig. 3. Petroleum source quality diagram for (A) Lower and Upper Cretaceous strata and (B) Menilite Beds of Silesian, Sub-Silesian, Skole and Boryslav-Pokuttya units of the eastern part of the Polish and western part of the Ukrainian Outer Carpathians. Classification after Hunt (1979) and Leenheer (1984). Explanations of symbols – see figure 2

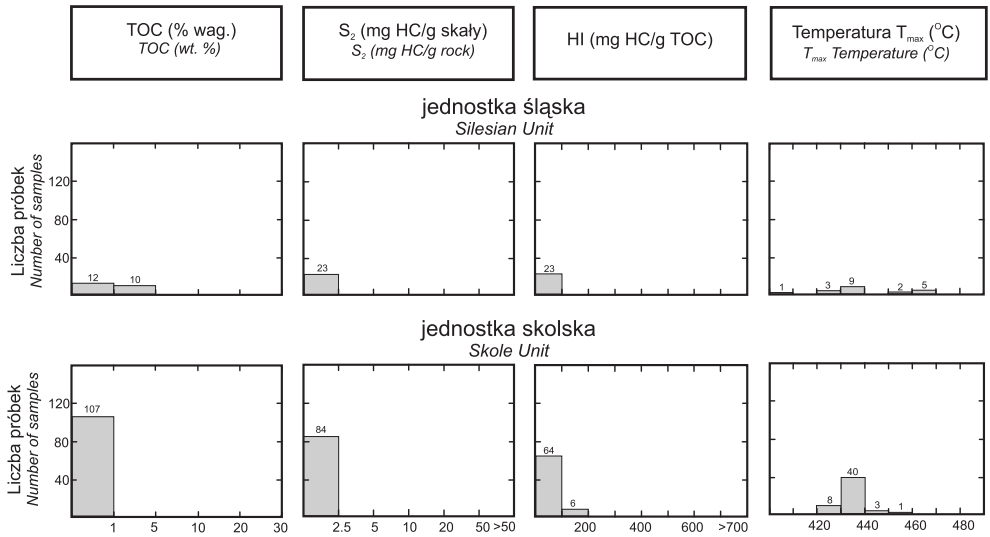


Fig. 4. Histogramy całkowitej zawartości węgla organicznego TOC, zawartości węglowodorów rezydualnych S₂, wskaźnika wodorowego HI i temperatury T_{max} warstw menilitowych analizowanych jednostek tektonicznych Karpat Zewnętrznych

Fig. 4. Histograms of total organic carbon (TOC), S₂ petroleum potential, hydrogen index (HI) and T_{max} temperature for the Menilite Beds of analysed tectonic units of the Outer Carpathians

Tabela (Table) 1

Charakterystyka geochemiczna i potencjał węglowodorowy warstw menilitowych. Objasnienia: TOC – całkowita zawartość węgla organicznego; T_{max} – temperatura maksimum piku S_2 ; R_r – refleksyjność wityrinitu (huminitu); S_2 – rezydualny potencjał węglowodorowy; S_1 – zawartość wolnych węglowodorów; HI – wskaźnik wodorowy; wb – wskaźnik bitumiczny; parametry i wskaźniki geochemiczne podane w liczniku oznaczają wartości minimalne i maksymalne, zaś w mianowniku wartość mediany. Liczby w nawiasach oznaczają liczbę pobranych próbek (w liczniku) oraz liczbę opróbowanych odsłoneń i/lub odwiertów (w mianowniku); typ kerogenu wymieniony w nawiasie występuje podrzędnie

Geochemical characteristics and hydrocarbon potential of the Menilite Beds. Explanations: TOC – total organic carbon (wt. %); T_{max} – temperature of maximum of S_2 peak; R_r – mean random vitrinite (huminite) reflectance; S_2 = residual petroleum potential (mg HC/g rock); S_1 = oil and gas yield (mg HC/g rock); HI – hydrogen index; wb – bitumen ratio. Range of geochemical parameters and indices is given as numerator; mean values in denominator, in parentheses: number of samples from wells (numerator) and number of sampled wells and/or outcrops (denominator). Kerogen type in parenthesis is a secondary occurrence; niedojrzały – immature; wczesnodojrzały – early mature; dojrzały – mature; doskonały – excellent

Jednostka tektoniczna <i>Tectonic unit</i>	Jednostka śląska <i>Silesian Unit</i>	Jednostka skolska <i>Skole Unit</i>	Jednostka borysławsko-pokucka <i>Boryslav-Pokuttya Unit</i>
Parametr <i>Parameter</i>			
TOC [% wag.] <i>[wt. %]</i>	0.18 do 20.2 (176) 3.6 (12)	0.21 do 18.1 (359) 4.8 (27)	1.66 do 16.0 (33) 6.6 (5)
T_{max} [°C]	415 do 483 (173) 430 (12)	395 do 444 (350) 418 (27)	392 do 434 (33) 411 (5)
R_r [%]	0.32 (1) (1)	0.28 do 0.33 (5) 0.30 (5)	0.27 do 0.33 (3) 0.30 (3)
S_2 [mg HC/g skały] <i>[mg HC/g rock]</i>	0.27 do 158.5 (175) 15.0 (12)	0.00 do 97.3 (350) 14.2 (27)	4.00 do 85.0 (33) 22.3 (5)
$S_1 + S_2$ [mg HC/g skały] <i>[mg HC/g rock]</i>	0.39 do 167.5 (175) 15.6 (12)	0.27 do 100.0 (350) 14.8 (27)	4.6 do 96.0 (33) 25.7 (5)
HI [mg HC/g TOC]	15 do 784 (175) 407 (12)	54 do 736 (350) 292 (27)	167 do 731 (33) 404 (5)
wb [mg bit./g TOC]	30 do 147 (15) 80 (6)	23 do 124 (59) 72 (21)	53 do 127 (18) 91 (5)
Typ kerogenu <i>Kerogen type</i>	II	II (II/III/I?)	II
Stopień dojrzałości <i>Maturity</i>	niedojrzały dojrzały	niedojrzały wczesnodojrzały	niedojrzały wczesnodojrzały
Potencjał węglowodorowy <i>Hydrocarbon potential</i>	doskonały	doskonały	doskonały

Materia organiczna tego wydzielenia w jednostce śląskiej była deponowana w warunkach normalnego zasolenia morza (Tab. 2, Fig. 5), co wcześniej wnioskowali Köster *et al.* (1998a). W powyższych warunkach deponowany był ropotwórczy kerogen II typu ze zmiennym udziałem kerogenu III typu (Fig. 6). Na udział kerogenu gazotwórczego wskazują zarówno badania *n*-alkanów i izoprenoidów, jak i badania izotopowe (Tab. 3, 4, Fig. 7 i 8). Na potencjalny udział kerogenu I typu wskazują jedynie wielkości wskaźnika wodorowego, dochodzące nawet w pojedynczych przypadkach do około 800 mg HC/g TOC, przy medianie wynoszącej 407 mg HC/g TOC (Tab. 1, Fig. 6).

Stopień przeobrażenia materii organicznej w łupkach menilitowych jednostki śląskiej jest bardzo zmienny. Generalnie jest ona niedojrzała lub znajduje się w fazie wczesnej niskotemperaturowych procesów termogenicznych (Tab. 1, Fig. 6). Na znacznie wyższe dojrzałości wskazują wartości temperatury T_{max} wahające się od 439–483°C, pomierzone w profilach otworów Dwernik-3 i Suche Rzeki IG-1 oraz odsłonięć Krzywe, Łubne, Dołżyca i Ustrzyki Górne. Wskazują one nawet na końcową fazę „okna ropnego” z wejściem w fazę wysokotemperaturowych przemian termogenicznych, w tzw. „okno gazowe” (Tab. 1, Fig. 6). Dowodzi to istnienia w obrębie warstw menilitowych jednostki śląskiej stref dojrzałych, a w konsekwencji obecności efektywnej skały macierzystej.

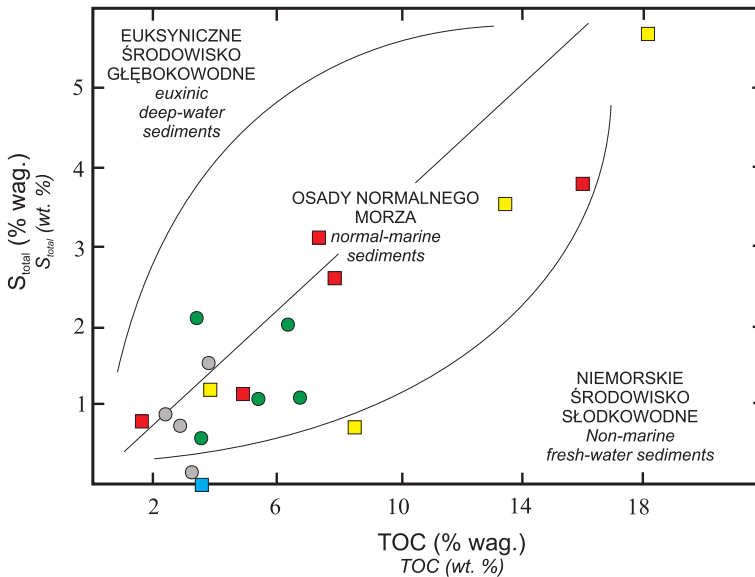


Fig. 5. Ocena środowiska sedymentacji warstw menilitowych i utworów kredy dolnej we wschodniej części polskich i zachodniej części ukraińskich Karpat Zewnętrznych, na podstawie korelacji zawartości siarki całkowitej i węgla organicznego TOC. Linia regresji i zakres parametrów dla osadów normalnego morza wg Bernera & Raiswella (1983). Objasnienia symboli – patrz figura 2

Fig. 5. Stotal versus TOC for recognition of the sedimentation environment of the Menilite Beds and Lower Cretaceous strata of Silesian, Skole and Boryslav-Pokuttya units of the eastern part of the Polish and western part of the Ukrainian Outer Carpathians. Regression line and curves for normal marine sediments after Berner & Raiswell (1983). Explanations of symbols – see figure 2

Tabela (Table) 2

Zawartość poszczególnych form siarki. Objasnienia: S_{total} – zawartość siarki całkowitej, S_0 – zawartość siarki elementarnej, $S_{(SO_4)^{2-}}$ – zawartość siarki siarczanowej, S_{FeS_2} – zawartość siarki pirytowej, S_{S_2} – zawartość siarki siarczkowej, S_{org} – zawartość siarki organicznej, śl – ślady

Content of individual forms of sulphur. Explanations: S_{total} – total sulphur; S_0 – elemental sulphur; $S_{(SO_4)^{2-}}$ – sulphate sulphur; S_{FeS_2} – pyrite sulphur; S_{S_2} – sulphide sulphur; S_{org} – organic sulphur; śl – traces; warstwy – Beds; wierzowskie – Wierzowskie – Wierzowice; Igockie – Igotá; menilitowe – Menilitite; spaskie – Spass

Odstonienie Outcrop	Nr próbki Sample no.	Litostratigrafia Lithostratigraphy	S_{total}	S_0	$S_{(SO_4)^{2-}}$	S_{FeS_2}	S_{S_2}	S_{org}	TOC/ S_{total}
Jednostka śląska / Silesian Unit									
Biała Góra	9	warstwy wierzowskie	0.73	0.00	0.04	0.43	0.08	0.18	4.0
Olchowce	3	warstwy wierzowskie	1.52	0.00	0.04	0.84	0.44	0.20	2.5
Olchowce	8	warstwy Igockie	0.14	0.01	0.01	0.00	0.04	0.08	23.6
Olchowce II	13	warstwy Igockie	0.87	0.00	0.02	0.68	0.11	0.06	2.8
Turze pole	3	warstwy menilitowe	0.09	0.00	śl	0.00	0.00	0.09	39.3
Jednostka skolska / Skole Unit									
Krzczkowa	4	warstwy spaskie	0.52	śl	0.04	0.30	0.18	0.18	6.9
Krzczkowa II	3	warstwy spaskie	1.02	śl	0.08	0.74	0.02	0.18	5.3
Leszczyny	9	warstwy spaskie	1.03	0.00	śl	0.65	0.10	0.28	6.6
Terszin	630	warstwy spaskie	2.02	0.01	0.10	1.24	0.43	0.24	3.2
Terszin	626	warstwy spaskie	2.11	0.00	0.14	1.67	0.08	0.22	1.6

Tabela (Table) 2 cd.

Odstonienie <i>Outcrop</i>	Nr próbki <i>Sample No.</i>	Litostratygrafia <i>Lithostratigraphy</i>	S _{total}	S ₀	S _{(SO₄)⁻²}	S _{FeS₂}	S _{S₂}	S _{org}	TOC/S _{total}
<i>Jednostka skolska / Skole Unit</i>									
Arlamów	436	warstwy menilitowe	1.19	0.00	0.06	0.67	0.07	0.39	3.2
Dydnia	2	warstwy menilitowe	0.71	0.00	śl	0.06	0.15	0.50	12.0
Turnica	5	warstwy menilitowe	5.71	0.00	0.22	3.13	1.31	1.05	3.2
Zawadka	5	warstwy menilitowe	3.56	0.00	śl	2.32	0.44	0.80	3.8
Babino	625	warstwy menilitowe	3.28	0.02	0.46	1.78	0.37	0.65	3.4
Wiciw	640	warstwy menilitowe	4.90	0.03	0.14	2.74	1.18	0.81	2.8
Wielika Linina	619	warstwy menilitowe	1.31	0.00	0.00	0.87	0.07	0.37	10.1
<i>Jednostka boryslawsko-pokucka / Boryslav-Pokuttya Unit</i>									
Aksmanice	648	warstwy menilitowe	3.15	śl	0.70	1.08	0.48	0.89	2.3
Dobromil	604	warstwy menilitowe	0.79	0.06	0.17	0.17	0.16	0.23	2.1
Dobromil	608	warstwy menilitowe	1.14	0.00	0.14	0.29	0.15	0.56	4.4
Koniusza	14	warstwy menilitowe	2.65	0.00	0.07	1.38	0.52	0.68	3.0
Paclaw	18	warstwy menilitowe	3.84	0.00	0.13	1.81	0.49	1.41	4.2

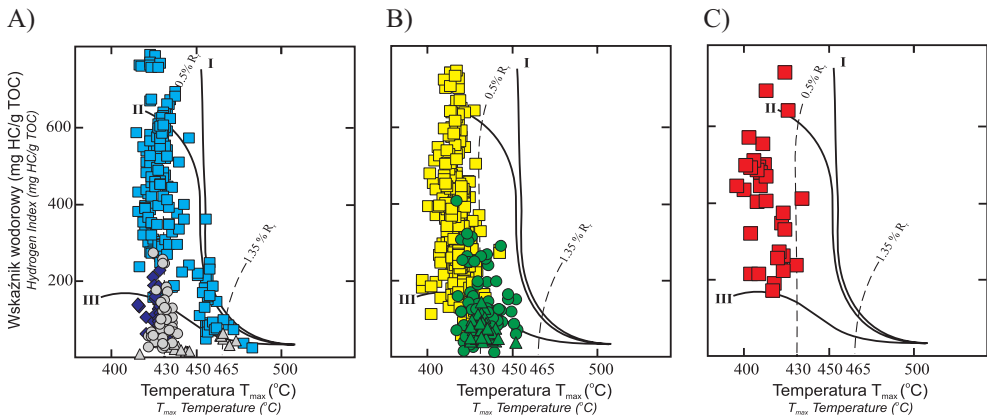


Fig. 6. Korelacja pomiędzy wskaźnikiem wodorowym a temperaturą T_{max} do określenia typu kerogenu i stopnia jego dojrzałości termicznej w badanych poziomach jednostki śląskiej i podśląskiej (A), skolskiej (B) i borysławsko-pokuckiej (C) wschodniej części polskich i zachodniej części ukraińskich Karpat Zewnętrznych. Przebieg krzywych genetycznych wg Espitalié *et al.* (1985). Objasnienia symboli – patrz figura 2

Fig. 6. Rock-Eval hydrogen index versus T_{max} temperature for recognition of genetic type of kerogen and its maturity in the investigated strata of the Silesian and Sub-Silesian (A), Skole (B) and Boryslav-Pokuttya (C) units of the eastern part of the Polish and western part of the Ukrainian Outer Carpathians. Genetic paths after Espitalié *et al.* (1985). Explanations of symbols – see figure 2

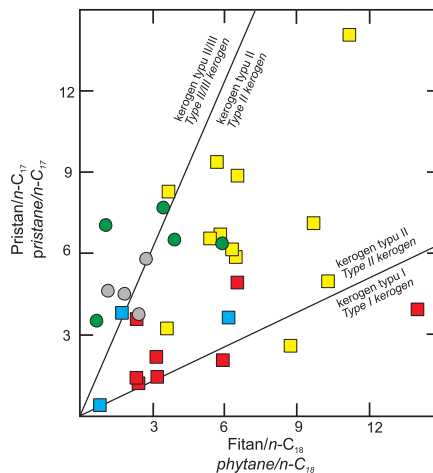


Fig. 7. Charakterystyka genetyczna bituminów ekstrahowanych z warstw menilitowych i kredy dolnej wschodniej części polskich i zachodniej części ukraińskich Karpat Zewnętrznych na podstawie korelacji wskaźników pristan/ $n-C_{17}H_{36}$ i fitan/ $n-C_{18}H_{38}$. Klasyfikacja wg Obermajera *et al.* (1999). Objasnienia symboli jak na figurze 2

Fig. 7. Genetic characterization of bitumens from the Menilite Beds and Lower Cretaceous strata of the eastern part of the Polish and western part of the Ukrainian Outer Carpathians in terms of pristane/ $n-C_{17}H_{36}$ and phytane/ $n-C_{18}H_{38}$ according to the categories of Obermajer *et al.* (1999). Explanations of symbols – see figure 2

Tabela (Table) 3

Wskaźniki obliczone na podstawie badań *n*-alkanów i izoprenoidów. Objasnienia: * – głębokość dla odwiertów, a numer próbki dla odślonięć; Pr – pristan; Ph – fityan; $CPI_{(25-31)} = [(n-C_{25}+n-C_{27}+n-C_{29})+(n-C_{27}+n-C_{29}+n-C_{31})]/[2(n-C_{26}+n-C_{28}+n-C_{30})]$; # – dane według Kotarby et al. (2007)

*Geochemical indices calculated from n-alkane and isoprenoid composition. Explanations: * – depth for well and sample no. for outcrops; Pr – pristane; Ph – phytane; # – data after Kotarba et al. (2007); warstwy – Beds; wierzowskie – Wierzowskie – Spasskie – Lgota; menilitowe – Menilite; spaskie – Spass*

Odwiert/odślonięcie <i>Well/outcrop</i>	Głębokość [m]* Nr próbki <i>Depth [m]*</i> Sample no.	Litostratygrafia <i>Lithostratigraphy</i>	$CPI_{(25-31)}$	Pr/Ph	Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	Ph/ <i>n</i> -C ₁₈
<i>Jednostka śląska / Silesian Unit</i>						
Biała Góra	9	warstwy wierzowskie	1.51	0.95	5.68	2.80
Olchowce	3	warstwy wierzowskie	1.51	1.11	4.60	1.21
Olchowce	8	warstwy lgockie	1.42	0.86	3.75	2.47
Olchowce II	13	warstwy lgockie	1.42	1.17	4.54	1.83
Monastyrzec	252	warstwy menilitowe	1.14	1.51	0.43	0.83
Monastyrzec	261	warstwy menilitowe	1.80	1.00	3.62	6.17
Turze pole	3	warstwy menilitowe	1.70	0.89	3.76	1.83
<i>Jednostka skolska / Skole Unit</i>						
Krzczkowa	4	warstwy spaskie	1.77	0.72	6.49	3.95
Krzczkowa II	3	warstwy spaskie	1.70	1.23	7.62	3.46
Leszczyzny	9	warstwy spaskie	1.99	1.03	6.36	5.91
Tersziw	630	warstwy spaskie	1.99	1.51	3.46	0.70
Tersziw	626	warstwy spaskie	1.94	2.12	7.05	1.06

Tabela (Table) 3 cd.

Arlamów	436	warstwy menilitowe	2.44	1.30	9.33	5.60
Dydnia	2	warstwy menilitowe	3.53	0.45	14.04	11.15
Krościenko	240	warstwy menilitowe	1.78	0.63	6.56	5.5
Mirzygłów	270	warstwy menilitowe	2.68	0.61	8.83	6.5
Paszowa-I	4730.0	warstwy menilitowe	1.15	2.36	2.44	8.67
Rozpucie-I	2061.0	warstwy menilitowe	1.60	0.55	5.89	6.44
Turnica	5	warstwy menilitowe	3.07	0.58	6.13	6.34
Tyrawa Solna	52	warstwy menilitowe	n.o.	0.39	6.66	5.85
Zawadka	5	warstwy menilitowe	2.39	0.61	3.17	3.65
Babino	625	warstwy menilitowe	2.93	0.45	7.06	9.66
Wiciw	640	warstwy menilitowe	3.26	0.50	4.92	10.22
Wielika Linina	619	warstwy menilitowe	2.88	1.54	8.25	3.70
<i>Jednostka borysławsko-pokucka / Boryslav-Pokuttya Unit</i>						
Aksmanice	648	warstwy menilitowe	1.90	0.23	3.97	14.04
Dobromil	604	warstwy menilitowe	3.37	0.27	1.32	2.39
Dobromil	608	warstwy menilitowe	2.77	0.52	1.41	2.31
Kniażyce	249	warstwy menilitowe	2.56	0.57	2.18	3.19
Koniusza	10	warstwy menilitowe	3.58	0.70	1.50	3.23
Koniusza	14	warstwy menilitowe	3.16	0.76	4.96	6.51
Paclaw	11	warstwy menilitowe	4.75	1.26	3.60	2.39
Paclaw	18	warstwy menilitowe	3.39	0.23	2.06	5.93

Tabela (Table) 4

Skład trwałych izotopów węgla w bituminach. poszczególnych frakcjach i kerosenie. Objasnienia: nas. – węglowodory nasycone; bit. – bituminy; aro. – węglowodory aromatyczne; żyw. – żywice; asf. – asfaltyny; ker. – kerogen

Stable carbon isotope composition of bitumen, their individual fractions and kerogen. Explanations: nas. – saturated hydrocarbons; bit. – bitumen; aro. – aromatic hydrocarbons; żyw. – resins; asf. – asphaltenes; ker. – kerogen; warstwy – Beds; wierzowskie – Wierzowice; lgockie – Lgota; menilitowe – Menilite; spaskie – Spass

Odstąpienie <i>Outcrop</i>	Nr próbki <i>Sample no.</i>	Litostratygrafia <i>Lithostratigraphy</i>	Skład trwałych izotopów węgla $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ [‰]					
			nas.	bit.	aro.	żyw.	asf.	ker.
<i>Jednostka śląska / Silesian Unit</i>								
Biała Góra	9	warstwy wierzowskie	-30.6	-29.0	-29.6	-29.0	-28.1	-26.6
Olchowce	3	warstwy wierzowskie	-28.7	-25.6	-25.9	-26.2	-24.8	-24.0
Olchowce	8	warstwy lgockie	-29.2	-27.8	-28.4	-28.3	-27.0	-25.0
Olchowce II	13	warstwy lgockie	-30.3	-29.0	-29.6	-29.0	-27.7	-26.6
Turze Pole	3	warstwy menilitowe	-30.5	-29.3	-29.7	-29.3	-28.3	-26.5
<i>Jednostka skolska / Skole Unit</i>								
Krzczkowa	4	warstwy spaskie	-30.3	-29.2	-29.9	-29.1	-29.1	-26.9
Krzczkowa II	3	warstwy spaskie	-29.7	-27.3	-27.3	-27.6	-26.6	-25.8
Leszczyny	9	warstwy spaskie	-30.3	-28.7	-30.0	-28.9	-27.4	-27.2
Terszów	626	warstwy spaskie	-27.7	-25.2	-24.6	-25.4	-24.2	-23.1
Terszów	630	warstwy spaskie	-27.4	-24.4	-25.1	-24.8	-23.6	-22.9

Tabela (Table) 4 cd.

Arłamów	436	warstwy menilitowe	-28.7	-27.8	-28.3	-27.9	-27.2	-26.4
Dydnia	2	warstwy menilitowe	-33.9	-31.5	-32.2	-31.7	-30.2	-28.9
Turnica	5	warstwy menilitowe	-28.4	-27.4	-27.9	-27.7	-26.5	-26.3
Zawadka	5	warstwy menilitowe	-28.8	-27.1	-27.8	-27.4	-26.2	-26.2
Babino	625	warstwy menilitowe	-27.5	-26.0	-26.4	-26.0	-25.6	-24.9
Wiciw	640	warstwy menilitowe	-28.9	-27.6	-28.1	-27.6	-26.6	-26.4
Wielika Linina	619	warstwy menilitowe	-26.9	-25.9	-26.3	-25.6	-25.2	-24.7
<i>Jednostka boryslawsko-pokucka / Boryslav-Pokuttya Unit</i>								
Aksmanice	648	warstwy menilitowe	-28.3	-27.5	-27.5	-27.6	-26.9	-25.5
Dobromil	604	warstwy menilitowe	-28.4	-27.1	-27.5	-27.0	-26.5	-25.1
Dobromil	608	warstwy menilitowe	-28.3	-26.3	-27.6	-27.1	-25.9	-24.8
Koniusza	14	warstwy menilitowe	-27.8	-27.2	-27.9	-27.5	-26.6	-26.0
Paclaw	18	warstwy menilitowe	-26.8	-26.2	-26.4	-26.3	-25.3	-24.8

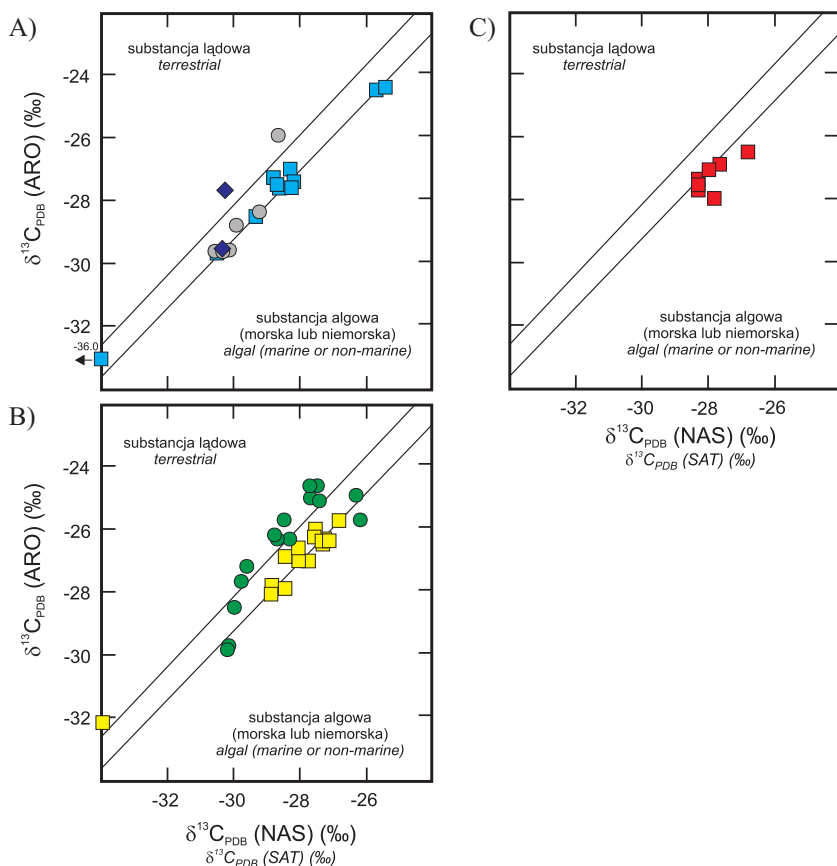


Fig. 8. Charakterystyka genetyczna bituminów wyekstrahowanych w badanych poziomach jednostki śląskiej i podśląskiej (A), skolskiej (B) oraz boryslawsko-pokuckiej (C) wschodniej części polskich i zachodniej części ukraińskich Karpat Zewnętrznych na podstawie korelacji składu trwałych izotopów węgla w węglowodorach aromatycznych i węglowodorach nasyconych. Klasyfikacja genetyczna wg Sofera (1984). Objasnienia symboli jak na figurze 2

Fig. 8. Stable carbon isotope composition of aromatics versus saturates in bitumens from Silesian and Sub-Silesian (A), Skole (B) and Boryslav-Pokutytya (C) units of the eastern and western part of the Ukrainian Outer Carpathians. Genetic fields after Sofer (1984). Explanations of symbols – see figure 2

Jednostka skolska

Warstwy menilitowe jednostki skolskiej zostały scharakteryzowane wynikami badań geochemicznych 359 próbek pobranych z odwiertów Brzegi Dolne IG-1, Kuźmina-1, Kuźmina-2, Paszowa-1 i Rozpucie-1 oraz z odsłoneń Arłamów, Bandrów, Błażowa-Łęg, Brzegi Dolne, Dydnia, Futoma, Hyżne, Krępak, Krościenko, Mrzyglód, Paszowa, potok Nadzicza, Temeszów, Turnica, Tyrawa Solna, Wojkowa, Wolica i Zawadka (Fig. 1). Dodatkowo z ukraińskiej części tej jednostki pobrano 26 próbek z odsłoneń Babino, Tersziw, Lawrow, Wicivi i Wielika Linina (Fig. 1).

Wyniki analizy Rock-Eval wskazują na bardzo wysokie zawartości węgla organicznego, przekraczające nawet 18% wag., przy medianie wynoszącej 4.8% wag. (Tab. 1, Fig. 4). Również zawartości węglowodorów S_1 i S_2 oraz bituminów są bardzo wysokie i podkreślają wysoką ilościową ocenę macierzystości warstw menilitowych (Tab. 1).

Podobnie jak w jednostce śląskiej, korelacja pomiędzy zawartością siarki i węgla organicznego TOC wskazuje, że materia organiczna łupków menilitowych była deponowana w warunkach morskich przy normalnym natlenieniu (Tab. 2, Fig. 5). Köster *et al.* (1998a) wskazują, że bogate w materię organiczną facje czarnych łupków były deponowane w warunkach euksynicznych. W powyższych warunkach sedimentacyjnych deponowany był głównie II typ kerogenu (Fig. 6). Pewne sugestie co do udziału kerogenu typu III daje wielkość wskaźnika HI, szczególnie przy wartościach poniżej 100 mg HC/g TOC (Tab. 1, Fig. 4) oraz wartości $\delta^{13}C$ w kerogenie wynoszące niekiedy powyżej -25% (Tab. 4). Obecności kerogenu tego typu dowodzili wcześniej m.in. Curtis *et al.* (2004), Kotarba *et al.* (2007) oraz Więclaw *et al.* (2008). Liczne wskazania wskaźnika HI przekraczające 500 mg HC/g TOC, a w kilku przypadkach przekraczające nawet 700 mg HC/g TOC, sugerują również obecność wybitnie ropotwórczego kerogenu I typu (Fig. 6). Wykonane dodatkowo do oceny typu genetycznego kerogenu badania *n*-alkanów i izoprenoidów (Tab. 3, Fig. 7) oraz składu trwałych izotopów węgla w poszczególnych frakcjach i kerogenie (Tab. 4, Fig. 8) potwierdzają dominację ropotwórczego kerogenu II typu.

Stopień przeobrażenia materii organicznej w łupkach menilitowych określony na podstawie pomiarów temperatury T_{max} oraz pomiarów refleksyjności wityryny (huminitu), wskazuje, że obecna tam materia organiczna jest niedojrzała lub, co najwyżej, weszła w początkową fazę niskotemperaturowych procesów termogenicznych (Tab. 1, Fig. 6).

Jednostka borysławsko-pokucka

Charakterystykę macierzystości warstw menilitowych w jednostce borysławsko-pokuckiej oparto na wynikach badań geochemicznych 33 próbek pobranych z odsonięć Aksmanice, Kniażyce, Koniusza i Paclaw z części polskiej jednostki borysławsko-pokuckiej oraz z odkrywki Dobromil w części ukraińskiej (Tab. 1, Fig. 1).

Warstwy menilitowe jednostki borysławsko-pokuckiej, podobnie jak wcześniej omawianych jednostek, charakteryzują się wysoką zawartością węgla organicznego i jej dużą zmiennością. Wyniki analizy pirolitycznej Rock-Eval wskazują, że zawartość węgla organicznego TOC waha się od ok. 1.7 do 16% wag., przy medianie wynoszącej 6.6% wag. (Tab. 1, Fig. 4). Równie wysokie zawartości i duże ich zmienności obserwuje się w przypadku węglowodorów S_1 i S_2 , których zawartości dochodzą do nawet 96 mg/g skały, przy medianie wynoszącej 25.7 mg/g skały (Tab. 1, Fig. 4). Zawartość bituminów, określona w 18 próbkach, również wskazuje na wysoką jakość materii organicznej warstw menilitowych (Tab. 1, Fig. 3). Uzyskane wyniki ilościowej oceny macierzystości tego wydzielenia litostratigraficznego jednoznacznie wskazują na jego wysoką macierzystość i doskonały potencjał naftowy.

Podobnie jak w pozostałych jednostkach, środowiskiem depozycji materii organicznej warstw menilitowych jednostki borysławsko-pokuckiej, określonym na podstawie analizy zawartości siarki i jej korelacji z zawartością węgla organicznego TOC, były warunki morskie przy normalnym zasoleniu (Tab. 2, Fig. 5). Badania typu genetycznego kerogenu,

oparte na wynikach analizy pirolitycznej Rock-Eval, badań *n*-alkanów i izoprenoidów oraz badań izotopowych (Tab. 1, 3, 4), jednoznacznie wskazują na dominację ropotwórczego kerogenu II typu ze zmiennym udziałem kerogenu gazotwórczego III typu (Fig. 6–8). W analizowanej populacji uzyskano również wskazania wskaźnika wodorowego HI przekraczające, niekiedy dość znacznie, 500 mg HC/g TOC (Tab. 1, Fig. 4). Tak wysokie wartości są charakterystyczne dla kerogenu I typu (Fig. 6).

Stopień przeobrażenia materii organicznej rozproszonej w łupkach menilitowych jednostki borysławsko-pokuckiej, określony na podstawie pomiarów temperatury T_{max} z analizy pirolitycznej Rock-Eval i pomiarów refleksyjności wityryny (huminitu), wskazuje, że materia organiczna jest niedojrzała (Tab. 1, Fig. 6). Jednakże w fałdach głębiej pograżonych pod nasunięciem skolskim dojrzałość tych utworów odpowiada fazie generowania węglowodorów ciekłych („okno ropne”) (Koltun *et al.* 1998, Kotarba *et al.* 2005, 2007).

Charakterystyka macierzystości utworów kredy górnej (warstwy inoceramowe, istebniańskie)

Materiał badawczy z utworów kredy górnej został pobrany z jednostki śląskiej i skolskiej. W jednostkach borysławsko-pokuckiej i podśląskiej nie opróbowano tych utworów.

Jednostka śląska

Utwory kredy górnej w jednostce śląskiej reprezentowane są przez warstwy istebniańskie, z których pobrano 13 próbek rdzeniowych z odwiertu Dwernik-3 i po jednej z odwiertów Grabownica Wieś-14 i Grabownica Wieś-18 oraz osiem próbek z odsłonięcia w Zmiennicy (Tab. 5, Fig. 1).

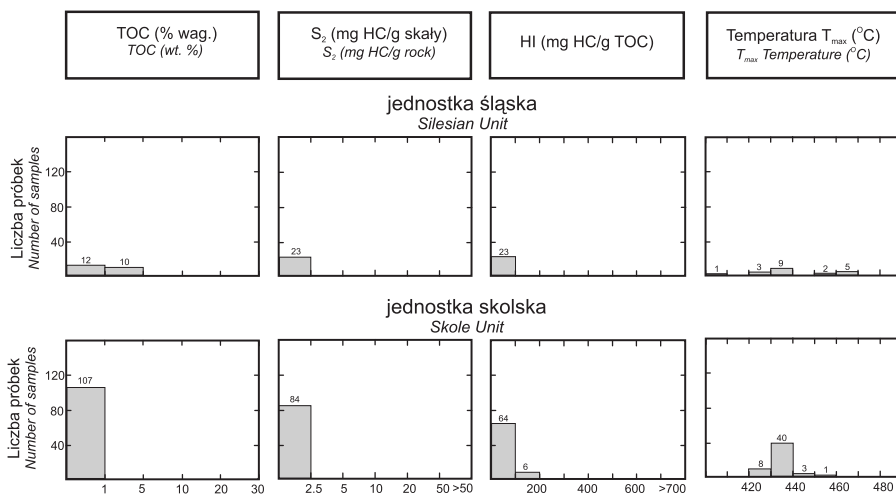


Fig. 9. Histogramy całkowitej zawartości węgla organicznego TOC, zawartości węglowodorów rezydualnych S₂, wskaźnika wodorowego HI i temperatury T_{max} utworów górnokredowych analizowanych jednostek tektonicznych Karpat Zewnętrznych

Fig. 9. Histograms of total organic carbon (TOC), S₂ petroleum potential, hydrogen index (HI) and T_{max} temperature for the Upper Cretaceous strata of analysed tectonic units of the Outer Carpathians

Wykonana ilościowa ocena macierzystości wskazuje na znaczącą zmienność w zawartości węgla organicznego, od 0.37 do 3.8% wag. TOC, przy medianie wynoszącej 0.9% wag. (Fig. 9, Tab. 5). Równie wysoką zmienność obserwuje się analizując zawartości węglowodorów i bituminów, ale wartości median są generalnie niskie i wskazują na słabe cechy macierzystości.

Tabela (Table) 5

Charakterystyka geochemiczna i potencjał węglowodorowy utworów kredy górnej.
Objaśnienia jak w tabeli 1

*Geochemical characteristics and hydrocarbon potential of the Upper Cretaceous strata.
Explanations as in table 1: niski – low, brak danych – no data*

Parametr <i>Parameter</i>	Jednostka tektoniczna <i>Tectonic unit</i>	Jednostka śląska <i>Silesian Unit</i>	Jednostka skolska <i>Skole Unit</i>	Jednostka borysławsko-pokucka <i>Boryslav-Pokuttya Unit</i>
TOC [% wag.] [% wt.]		$\frac{0.37 \text{ do } 3.8}{0.92}$ $\frac{(23)}{(4)}$	$\frac{0.0 \text{ do } 0.94}{0.37}$ $\frac{(107)}{(5)}$	brak danych
T_{\max} [°C]		$\frac{409 \text{ do } 469}{438}$ $\frac{(20)}{(3)}$	$\frac{425 \text{ do } 454}{433}$ $\frac{(52)}{(5)}$	brak danych
R_r [%]		brak danych	brak danych	brak danych
S_2 [mg HC/g skały] [mg HC/g rock]		$\frac{0.08 \text{ do } 1.6}{0.33}$ $\frac{(23)}{(4)}$	$\frac{0.00 \text{ do } 0.95}{0.24}$ $\frac{(84)}{(5)}$	brak danych
$S_1 + S_2$ [mg HC/g skały] [mg HC/g rock]		$\frac{0.13 \text{ do } 2.17}{0.41}$ $\frac{(23)}{(4)}$	$\frac{0.00 \text{ do } 0.97}{0.33}$ $\frac{(77)}{(5)}$	brak danych
HI [mg HC/g TOC]		$\frac{6 \text{ do } 61}{27}$ $\frac{(23)}{(4)}$	$\frac{16 \text{ do } 139}{66}$ $\frac{(72)}{(5)}$	brak danych
w_b [mg bit./g TOC]		$\frac{14 \text{ do } 26}{17}$ $\frac{(8)}{(2)}$	$\frac{11 \text{ do } 125}{28}$ $\frac{(41)}{(3)}$	brak danych
Typ kerogenu <i>Kerogen type</i>		III	III	–
Stopień dojrzałości <i>Maturity</i>		niedojrzały dojrzały	niedojrzały dojrzały	–
Potencjał węglowodorowy <i>Hydrocarbon potential</i>		niski	niski	–

Typ materii organicznej obecnej w tych utworach został określony na podstawie wyników analizy pirolitycznej Rock-Eval. Korelacje pomiędzy podstawowymi wielkościami i wskaźnikami wskazują na obecność gazotwórczego kerogenu III typu (Tab. 5, Fig. 6). Materia organiczna znajduje się generalnie w fazie niedojrzałej, aczkolwiek wyniki uzyskane w odwiercie Dwernik-3 wskazują na dojrzałość w końcowej fazie „okna ropnego” (Tab. 5, Fig. 6), co może świadczyć o tym, że utwory te w centralnym synklinorium karpackim są efektywną skałą macierzystą.

Jednostka skolska

Materiał badawczy z utworów kredy górnej w jednostce skolskiej pochodził z warstw inoceramowych. Zostały one scharakteryzowane na podstawie wyników badań geochemicznych 106 próbek rdzeniowych pobranych z odwiertów Dynów-1, Kuźmina-1, Kuźmina-2 i Paszowa-1 oraz jednej próbki z odsłonięcia Leszczyny II (Fig. 1). Utwory te wykazują znaczą zmienność zawartości węgla organicznego, która waha się od wartości bliskich zera do 0.94% wag., przy medianie wynoszącej 0.37% wag. (Tab. 5). Podobną zmienność i niską wartość średnią obserwuje się w odniesieniu do zawartości węglowodorów i bituminów (Tab. 5, Fig. 9). Wyniki ilościowego rozpoznania geochemicznego wskazują, że warstwy inoceramowe są słabą skałą macierzystą i jedynie lokalnie można je uznać za skały o dobrej macierzystości.

Bazując na wynikach podstawowych badań geochemicznych, możemy wnioskować, że w warstwach inoceramowych obecny jest gazotwórczy kerogen III typu znajdujący się w początkowym stadium niskotemperaturowych przemian termogenicznych (Tab. 5, Fig. 6).

Charakterystyka macierzystości utworów kredy dolnej (warstwy spaskie, lgockie, wierzowskie)

Utwory kredy dolnej zostały scharakteryzowane na podstawie wyników badań 50 próbek pobranych z warstw lgockich i wierzowskich jednostki śląskiej i podśląskiej oraz 127 próbek pobranych z warstw spaskich jednostki skolskiej.

Jednostka śląska

W jednostce śląskiej materiał badawczy z utworów dolnokredowych został pobrany z warstw wierzowskich oraz lgockich. Warstwy wierzowskie zostały opróbowane w odwiercie Bykowce IG-1 (dwie próbki) oraz w odsłonięciach w Białej Górze (trzy próbki) i Olchowcach (trzy próbki) (Fig. 1). Warstwy lgockie zostały opróbowane w odwiertach Bykowce IG-1, Grabownica Wieś-14 i Grabownica Wieś-18 oraz odsłonięciach w Białej Górze, Olchowcach i Załużu (Fig. 1).

Analiza zawartości węgla organicznego w warstwach wierzowskich i lgockich wykazała, że mimo znacznej zmienności prezentują one wysokie wartości TOC, przekraczające nawet 4.5% wag., przy medianie wynoszącej 1.13% wag. (Tab. 6). Ocenę ilościową macierzystości potwierdzają również wysokie zawartości węglowodorów S_1 i S_2 oraz bituminów. W ogólnej ocenie ilościowej utwory dolnokredowe jednostki śląskiej, reprezentowane przez warstwy wierzowskie i lgockie, można uznać za średnią skałą macierzystą i jedynie ograniczona reprezentatywność opróbowania nie pozwala na uogólnienie powyższych wniosków na cały zasięg występowania tych utworów.

Materia organiczna utworów dolnokredowych była deponowana w warunkach normalnego morza, w przypadku warstw lgockich również w warunkach zbiornika o dobrym natlenieniu, o czym świadczy m.in. minimalna zawartość siarki pirytowej i siarczkowej (Tab. 2, Fig. 5). W powyższych warunkach deponowany był materiał organiczny pochodzenia lądowego – kerogen III typu, z nieoznaczonym udziałem ropotwórczego kerogenu II typu, o którego obecności świadczą badania prostych biomarkerów i składu trwałych izotopów węgla (Tab. 3, 4, Fig. 7, 8). Jego stopień dojrzałości określony na podstawie pomiarów temperatury T_{max} jest niski i znajduje się co najwyżej w fazie wczesnej niskotemperaturowych procesów termogenicznych (Tab. 6, Fig. 6).

Tabela (Table) 6

Charakterystyka geochemiczna i potencjał węglowodorowy utworów kredy dolnej.
Objaśnienia jak w tabeli 1

*Geochemical characteristics and hydrocarbon potential of the Lower Cretaceous strata.
Explanations as in table 1: niski – low, brak danych – no data*

Parametr <i>Parameter</i>	Jednostka tektoniczna <i>Tectonic unit</i>	Jednostka śląska <i>Silesian Unit</i>	Jednostka podśląska <i>Sub-Silesian Unit</i>	Jednostka skolska <i>Skole Unit</i>	Jednostka borysławsko- -pokucka <i>Boryslav- -Pokuttya Unit</i>
TOC [% wag.] [% wt.]		0.09 do 4.6 (50) 1.13 (9)	0.51 do 3.7 (43) 1.60 (1)	0.04 do 11.9 (127) 1.19 (9)	brak danych
T_{max} [°C]		416 do 434 (47) 425 (10)	416 do 434 (427) 429 (1)	415 do 455 (91) 433 (9)	brak danych
R_r [%]		0.45 do 0.49 (4) 0.48 (3)	–	0.43 do 0.50 (4) 0.48 (4)	brak danych
S ₂ [mg HC/g skały] [mg HC/g rock]		0.14 do 7.8 (49) 0.92 (10)	0.33 do 5.4 (49) 1.44 (1)	0.00 do 27.1 (104) 1.58 (9)	brak danych
S ₁ +S ₂ [mg HC/g skały] [mg HC/g rock]		0.14 do 7.9 (49) 0.99 (10)	0.37 do 5.5 (49) 1.50 (1)	0.00 do 27.6 (104) 1.93 (9)	brak danych
HI [mg HC/g TOC]		22 do 267 (49) 72 (10)	39 do 217 (49) 82 (1)	10 do 339 (103) 106 (9)	brak danych
w_b [mg bit./g TOC]		14 do 66 (26) 39 (5)	6 do 91 (26) 49 (1)	4 do 129 (26) 33 (1)	brak danych
Typ kerogenu <i>Kerogen type</i>		III (III/II)	III (III/II)	III (III/II)	–
Stopień dojrzałości <i>Maturity</i>		niedojrzały dojrzały	niedojrzały dojrzały	niedojrzały dojrzały	–
Potencjał węglowodorowy <i>Hydrocarbon potential</i>		niski/średni	niski/średni	niski/średni	–

Jednostka podśląska

Utworki kredy dolnej jednostki podśląskiej zestawiono łącznie z utworami jednostki śląskiej (Tab. 6). W jednostce tej kredę dolną reprezentują warstwy łgockie. Zostały one opróbowane jedynie w odwiercie Bykowce IG-1 (Fig. 1). Pobrano w nim 43 próbki o zawartości węgla organicznego od 0.51 do 3.7% wag., przy wartości mediany 1.60% wag. (Tab. 6, Fig. 10). Dobrą kwalifikację macierzystości warstw łgockich potwierdzają również zawartości bituminów (Tab. 6, Fig. 3). Jednakże ze względu na niską reprezentatywność opróbowania powyższe wnioski nie mogą odnosić się do całości warstw łgockich w jednostce podśląskiej.

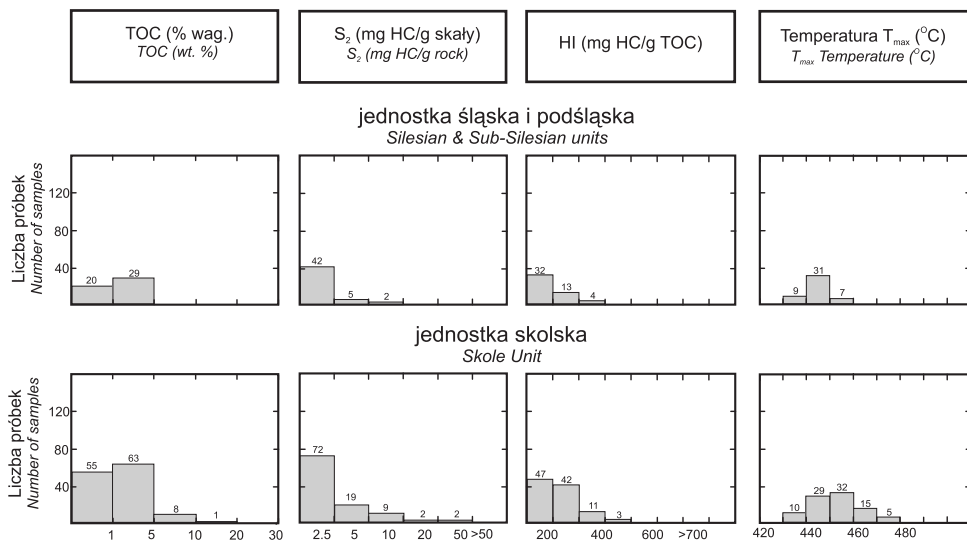


Fig. 10. Histogramy całkowitej zawartości węgla organicznego TOC, zawartości węglowodorów rezydualnych S₂, wskaźnika wodorowego HI i temperatury T_{max} utworów dolnokredowych analizowanych jednostek tektonicznych Karpat Zewnętrznych

Fig. 10. Histograms of total organic carbon (TOC), S₂ petroleum potential, hydrogen index (HI) and T_{max} temperature for the Lower Cretaceous strata of analysed tectonic units of the Outer Carpathians

Wyniki badań geochemicznych wskazują na obecność gazotwórczego kerogenu III z nieoznaczonym udziałem kerogenu II typu (Fig. 6). Jego stopień dojrzałości jest niski i nie przekracza fazy wczesnej niskotemperaturowych procesów termogenicznych (Tab. 6, Fig. 6).

Jednostka skolska

Charakterystykę macierzystości utworów kredy dolnej w jednostce skolskiej oparto na wynikach badań geochemicznych 127 próbek skalnych pochodzących z warstw spaskich (Tab. 6). Zostały one opróbowane w odwiertach Dynów-1, Kuźmina-1 i Kuźmina-2 oraz odkrywkach Krzeczkowa, Krzeczkowa II, Leszczyny, Leszczyny II, Tersziw i Stary Sambor (Fig. 1).

Wyniki analizy pirolitycznej Rock-Eval wskazały na bardzo dużą zmienność zawartości węgla organicznego. Wartości TOC wahają się od wartości bliskich zera do niemal 12% wag., przy medianie wynoszącej 1.2% wag. (Tab. 6, Fig. 10). Mimo względnie wysokich zawartości TOC ocenę ilościową macierzystości obniżają niskie zawartości węglowodorów i bituminów w skale (Fig. 3 i 10). W ogólnej ocenie należy stwierdzić, że łupki spaskie prezentują generalnie średni potencjał macierzystości, jednak o znacznej zmienności w rozkładzie przestrzennym basenu.

Wyniki analizy zawartości siarki i jej korelacja z zawartością węgla organicznego wskazują, że środowiskiem depozycji materii organicznej łupków spaskich, podobnie jak i pozostałych wydzieleń, było morze o normalnym zasoleniu (Tab. 2, Fig. 5). W warunkach tych deponowany był głównie materiał pochodzenia lądowego. Badania geochemiczne ujawniły również, obok dominacji kerogenu gazotwórczego III typu, obecność kerogenu ropotwórczego II typu. Dotyczy to zarówno badań podstawowych Rock-Eval (Tab. 6, Fig. 6), jak i szczegółowych, tj. analizy *n*-alkanów i izoprenoidów (Tab. 3, Fig. 7) oraz składu trwałych izotopów węgla (Tab. 4, Fig. 8).

Uzyskane wartości temperatury T_{\max} wskazują, że materia organiczna łupków spaskich znajduje się w szerokim przedziale dojrzałości termicznej: od fazy niedojrzałej do głównej fazy niskotemperaturowych przemian termogenicznych (Tab. 6, Fig. 6). Pomiary refleksyjności wityrnytu nielicznych próbek (Tab. 6) wskazują na niewielkie zaawansowanie procesów dojrzałościowych obecnej w nich materii organicznej.

PARAMETRY KINETYCZNE KEROGENU I REKONSTRUKCJA PIERWOTNYCH WSKAŹNIKÓW MACIERZYSTOŚCI

Określenie wiarygodnych parametrów kinetycznych kerogenu (energii aktywacji – E_a , oraz stałej Arrheniusa – A_0) jest jednym z podstawowych zadań geochemii organicznej. Element ten jest odzwierciedleniem struktury materii organicznej oraz procesów synsedymencyjnych i postdiagenetycznych, jakim ona była poddawana.

Tissot *et al.* (1974) zdefiniowali trzy główne typy kerogenu w skałach osadowych, opierając się na przebiegu procesu uwęglenia na wykresie van Krevelena (1961). Ta klasyfikacja wynika z odmiennych parametrów kinetycznych Arrheniusa dla każdego z trzech głównych typów kerogenu (Tissot & Espitalié 1975). Lewan (1985) wykazał, że czasowo-temperaturowe zależności generowania ropy naftowej próbek zawierających kerogen II typu niejednokrotnie znacznie różnią się między sobą. Dlatego nie można opisać wszystkich podtypów tego kerogenu jednakowymi parametrami kinetycznymi. Zmienność ta jest częściowo uzależniona od ilości siarki organicznej przyłączonej do kerogenu, gdy znajdował się on jeszcze na etapie diagenety. Kerogeny o większej zawartości siarki związanej organicznie charakteryzują się niższymi energiami aktywacji i generują węglowodory przy niższych parametrach termiczno-czasowych geologicznego rozwoju basenu, ponieważ kowalencyjne wiązania siarka-siarka oraz węgiel-siarka mają niższą energię wiązania niż węgiel-węgiel (odpowiednio ok. 60, ok. 66 i ok. 84 kcal/mol) (Lovering & Laidler 1960).

Zastosowany zestaw badań geochemicznych wykazał, że spośród badanych wydzieleń litostratygraficznych jedynie w warstwach menilitowych przeważa morski, ropotwórczy

kerogen II typu (Tab. 1), w przypadku którego parametry kinetyczne procesu generowania węglowodorów są bardzo wrażliwe na zmiany zawartości siarki organicznej (np. Hunt & Hennet 1992, Hunt *et al.* 1991).

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz danych literaturowych (Więclaw 2002, Curtis *et al.* 2004, Lewan *et al.* 2006, Więclaw *et al.* 2007) dokonano oceny typu genetycznego kerogenu zdeponowanego w badanych poziomach litostratygraficznych oraz jego rzeczywistych parametrów kinetycznych jako niezbędnych danych przy rekonstrukcji pierwotnych parametrów macierzystości skał.

Wyniki badań geochemicznych wykazały, że w utworach dolnokredowych dominuje gazotwórczy kerogen III typu z różnym, niewielkim udziałem kerogenu II typu, a w utworach górnokredowych nie stwierdzono składowej tego kerogenu (Tab. 7). W związku z tym jako parametry kinetyczne tych utworów przyjęto standardowe ich wartości stosowane do modelowań programem PetroMod (Braun & Burnham 1991). Stopień transformacji tych utworów jest zmienny: najniższy w płytko zalegających fałdach jednostki skolskiej, śląskiej i podśląskiej, a najwyższy w osiowej części centralnego synklinorium karpackiego oraz głęboko pograżonych pod nasunięciem śląskim fałdach jednostki skolskiej i osiąga wartości nawet powyżej 90%. (Fig. 11). Dojrzałość najgłębiej pograżonych poziomów została przeważnie, ze względu na brak materiału badawczego, oszacowana na podstawie trendów głębokościowych zmian wskaźników dojrzałościowych (R_r , T_{max}) w poszczególnych rejonach badanego obszaru. Ze względu na specyfikę przemian kerogenu III typu, który podczas przeobrażenia traci maksymalnie około 10% masy węgla organicznego (Baskin 1997), zrekonstruowane pierwotne zawartości węgla organicznego nieznacznie różnią się od wartości współczesnych (Fig. 11).

Ze względu na dominujący udział w warstwach menilitowych kerogenu II typu, który jest wrażliwy na zawartość siarki organicznej, niemożliwe jest opisanie jego zachowania podczas procesu generowania węglowodorów pojedynczym zestawem parametrów kinetycznych (Hurt & Hennet 1992). Badania składu elementarnego kerogenu obecnego w warstwach menilitowych jednostki śląskiej (Curtis *et al.* 2004, Lewan *et al.* 2006, Więclaw *et al.* 2007, 2008) wykazały, że jest tam obecny tylko kerogen niskosiarkowy [$(S/C)_{at} < 0.04$ (Orr 1986)]. W związku z tym przyjęto do jego opisu pojedynczy zestaw parametrów kinetycznych: $E_a = 52.0$ kcal/mol i $A_0 = 7.45 \cdot 10^{26}$ 1/mln lat, wypracowany przez Lewana *et al.* (2006) metodą pirolizy wodnej w systemie zamkniętym oraz pirolizy bezwodnej w systemie otwartym (Tab. 7).

Kerogen warstw menilitowych jednostki skolskiej i borysławsko-pokuckiej zawiera zmienne ilości siarki organicznej. Stosunek atomowy siarki do węgla osiąga wartości nawet powyżej 0.06 (Więclaw *et al.* 2007). Najwyższe wartości notuje się w łupkach menilitowych jednostki borysławsko-pokuckiej. W jednostce skolskiej wskaźnik ten osiąga maksymalne wartości do 0.055 w okolicach Rzeszowa (Curtis *et al.* 2004, Lewan *et al.* 2006). Badania Köstera *et al.* (1998a) oraz Więclawa *et al.* (2008) wykazały, że poziomy zawierające kerogen wysokosiarkowy (II-S), charakteryzujący się stosunkiem atomowym $S/C > 0.04$ (Orr 1986), występują przeważnie w dolnej i środkowej części badanych profili. Ich podobne położenie w sąsiednich profilach świadczy o wzajemnej korelacji i prawdopodobnej obecności przynajmniej jednego poziomu zawierającego kerogen typu II-S na znacznym obszarze jednostki skolskiej.

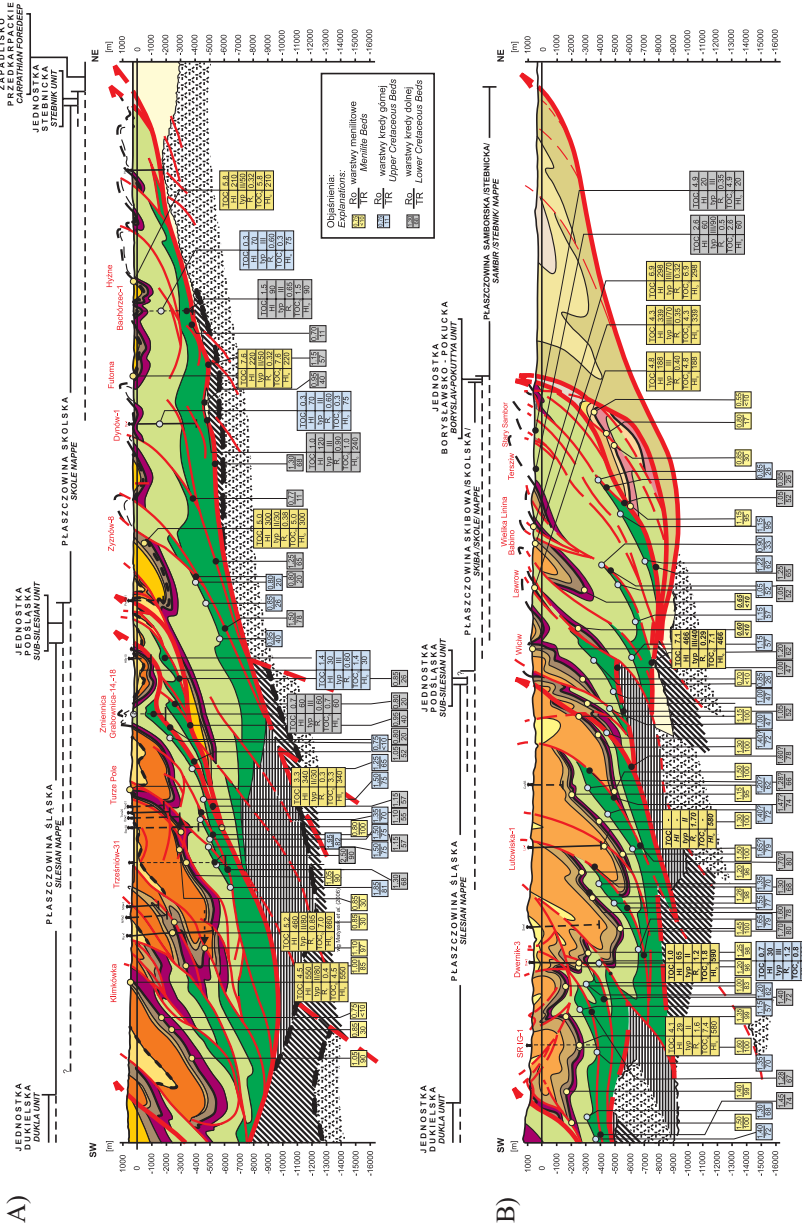


Fig. 11. Rozkład stopnia przeobrażenia materii organicznej w skali refleksyjności wityrnytu R_o , jej stopień transformacji TR oraz zrekonstruowane pierwotne zawartości węgla organicznego TOC_o i potencjału węglowodorowego HI_o , w utworach menilitowych, kredy górnej i dolnej na traversach Jasłiska – Husów (A) oraz Brzegi Górné – Krukenichi (B) (fragment)

Fig. 11. Distribution of thermal maturity in R_o scale, transformation ratio TR, and reconstructed of initial organic carbon TOC_o , and hydrocarbon potential HI for the Memilite Beds, Upper and Lower Cretaceous strata on (Jasłiska – Husów A) and Brzegi Górné – Krukenichi (B) (fragment) cross-sections

Tabela (Table) 7

Typ genetyczny i parametry kinetyczne kerowenu. Objasnienia: E_a – energia aktywacji; A_0 – stała Arrheniusa (współczynnik częstości); II/0.8 – typ kerowenu/jego udział w mieszaninie typów II i III; b.d. – brak danych; III? – prawdopodobny typ kerowenu (*Genetic type and kinetic parameters of kerogen. Explanations: E_a – activation energy; A_0 – Arrhenius constant (frequency factor); II/0.8 – kerogen type/its share in the Type II and III mixture; b.d. – no data; III? – estimated kerogen type; śląska – Silesian; skolska – Skole; boryslawsko-pokucka – Boryslav-Pokutnya*)

Trawers Profile	Jednostka tektoniczna Tectonic unit	Nr punktów na trawersie Nos. of points on profile	Typ kerowenu Kerogen type	Parametry kinetyczne E_a [kcal/mol] A_0 [1/mln lat] Kinetic parameters E_a [kcal/mol] A_0 [1/m.a.]	
				E_a	A_0
Kreda dolna / Lower Cretaceous					
I	śląska	1–4	III?	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
I	śląska	5–15	III	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
I	skolska	16–25	III/0.9	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
I	skolska	26	III	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
II	śląska	1–2	III?	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
II	śląska	3–5	III/0.8	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
II	śląska-skolska	6–10	b.d.	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
II	skolska	11–16	III	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
III	śląska	1–3	III?	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
III	śląska-skolska	4–17	III/0.8	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
III	skolska	18–20	III/0.7	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
IV	śląska	1–14	III?	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
IV	skolska	15–20	III/0.7	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
IV	skolska	21–22	III/0.9	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
IV	skolska	23–29	III	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
V	śląska-skolska	–16	III?	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
V	skolska	17–19	III/0.9	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)
V	skolska	20–22	III	$E_a = 48.0-68.0$;	$A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$ (Braun & Burnham 1991)

Tabela (Table) 7 cd.

		Kreda górna / Upper Cretaceous		Warstwy menilitowe / Menilite Beds	
I	śląska-skoliska	1-22	III	$E_a = 48.0-68.0$; $A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$	(Braun & Burnham 1991)
II	śląska-skoliska	1-17	III	$E_a = 48.0-68.0$; $A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$	(Braun & Burnham 1991)
III	śląska-skoliska	1-23	III	$E_a = 48.0-68.0$; $A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$	(Braun & Burnham 1991)
IV	śląska-skoliska	1-29	III	$E_a = 48.0-68.0$; $A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$	(Braun & Burnham 1991)
V	śląska-skoliska	1-29	III	$E_a = 48.0-68.0$; $A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$	(Braun & Burnham 1991)
I	śląska	1-3	II	$E_a = 52.0$; $A_0 = 7.45 \cdot 10^{26}$	(Lewan <i>et al.</i> 2006)
I	śląska	4-11	II/0.8	$E_a = 52.0$; $A_0 = 7.45 \cdot 10^{26}$	(Lewan <i>et al.</i> 2006)
I	śląska	12-13	II/0.3	$E_a = 52.0$; $A_0 = 7.45 \cdot 10^{26}$	(Lewan <i>et al.</i> 2006)
II	śląska	1-6	II	$E_a = 52.0$; $A_0 = 7.45 \cdot 10^{26}$	(Lewan <i>et al.</i> 2006)
II	śląska	7-10	II/0.8	$E_a = 52.0$; $A_0 = 7.45 \cdot 10^{26}$	(Lewan <i>et al.</i> 2006)
II	śląska	11-13	II/0.3	$E_a = 52.0$; $A_0 = 7.45 \cdot 10^{26}$	(Lewan <i>et al.</i> 2006)
II	skoliska	14-19	II/0.2	$E_a = 48.0-68.0$; $A_0 = 5.10 \cdot 10^{26}$	(Braun & Burnham 1991)
III	śląska	1-22	II/0.7	$E_a = 52.0$; $A_0 = 7.45 \cdot 10^{26}$	(Lewan <i>et al.</i> 2006)
III	skoliska	23-29	II/0.2	$E_a = 52.3$; $A_0 = 5.16 \cdot 10^{26}$	
III	skoliska	30-32	II/0.5	$E_a = 52.3$; $A_0 = 5.16 \cdot 10^{26}$	
IV	śląska	1-23	II/0.7	$E_a = 52.0$; $A_0 = 7.45 \cdot 10^{26}$	(Lewan <i>et al.</i> 2006)
IV	skoliska	24-27	II/0.8	$E_a = 51.2$; $A_0 = 2.24 \cdot 10^{26}$	
IV	skoliska	28-29	II/0.5	$E_a = 51.2$; $A_0 = 2.24 \cdot 10^{26}$	
IV	skoliska	30-31	II/0.8	$E_a = 51.5$; $A_0 = 2.28 \cdot 10^{26}$	
IV	borysławsko-pokucka	32-33	II/0.7	$E_a = 44.1$; $A_0 = 1.03 \cdot 10^{24}$	
V	śląska	1-22	II/0.3	$E_a = 52.0$; $A_0 = 7.45 \cdot 10^{26}$	(Lewan <i>et al.</i> 2006)
V	skoliska	23-28	II/0.6	$E_a = 51.2$; $A_0 = 2.24 \cdot 10^{26}$	
V	skoliska	29-32	II/0.3	$E_a = 51.5$; $A_0 = 2.28 \cdot 10^{26}$	
V	borysławsko-pokucka	33-37	II/0.7	$E_a = 44.4$; $A_0 = 1.30 \cdot 10^{24}$	

W poszczególnych profilach badawczych poziomy z kerogenem II-S występują pomiędzy warstwami zawierającymi kerogen niskosiarkowy. Dlatego w celu wiarygodnego odtworzenia parametrów kinetycznych warstw menilitowych w poszczególnych fałdach na podstawie pojedynczych oznaczeń siarki organicznej obliczano wartości średnie.

Parametry kinetyczne kerogenu obliczano metodą pośrednią opracowaną przez Lewana & Ruble'a (2002). Naukowcy ci dowiedli ścisłej, prostoliniowej zależności energii aktywacji (E_a) od ułamka molowego S/(S+C) w kerogenie II typu. Stałą częstości (współczynnik Arrheniusa A_0) oblicza się przez efekt kompensacyjny na podstawie wyliczonej wcześniej energii aktywacji. Opracowane proste zależności $E_a = f[S/(S+C)_{mol}]$ oraz $A_0 = f(E_a)$ zostały wyznaczone na podstawie badań pirolizy wodnej kerogenów wzorcowych i charakteryzują się bardzo wysokim – powyżej 0.97 – współczynnikiem determinacji.

W jednostce skolskiej wartości parametrów kinetycznych, pomimo znacznych rozpiętości pojedynczych oznaczeń związanych z obecnością zarówno kerogenu wysoko-, jak i niskosiarkowego, są zbliżone do siebie i oscylują w granicach: energia aktywacji (E_a) ok. 51–52 kcal/mol i współczynnik Arrheniusa (A_0) $2.2 \cdot 10^{26} - 5.2 \cdot 10^{26}$ 1/mln lat (Tab. 7). W warstwach menilitowych jednostki borysławsko-pokuckiej stwierdzono dominację wysokosiarkowego kerogenu typu II-S, którego E_a wynosi ok. 44 kcal/mol, a A_0 waha się w granicach $1.0 \cdot 10^{24} - 1.3 \cdot 10^{24}$ 1/mln lat (Tab. 7).

Odtworzone wartości pierwotnych parametrów macierzystości warstw menilitowych są, podobnie jak w przypadku utworów kredowych, zmienne w zależności od stopnia dojrzałości termicznej. W obszarach gdzie utwory te są płytko pograżone (na przeważającej powierzchni jednostki skolskiej), parametry pierwotne są równe współczesnym, a w rejonach znacznych pograżeń (np. centralne synklinorium karpackie), gdzie stopień transformacji osiąga 100%, jak wynika z badań Baskina (1997), oszacowane pierwotne zawartości węgla organicznego są około dwukrotnie większe od współczesnych (Fig. 11).

PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

Ocena macierzystości utworów fliszowych wschodniej części polskich Karpat Zewnętrznych została wykonana dla oligoceńskich warstw menilitowych, górnokredowych warstw inoceramowych i istebniańskich oraz dolnokredowych warstw spaskich, wierzowskich i Igockich. Charakterystyka tych utworów była przeprowadzona odrębnie w odniesieniu do jednostki borysławsko-pokuckiej, skolskiej, podśląskiej i śląskiej.

Najlepszą skałą macierzystą w obszarze objętym analizą są warstwy menilitowe. Badania geochemiczne wykonane dla tych utworów wykazały, że są one skałą o bardzo dobrych cechach macierzystych we wszystkich analizowanych jednostkach. Pomierzone zawartości węgla organicznego są bardzo wysokie i dochodzą nawet do 18% wag. Dominujący tutaj ropotwórczy kerogen II typu znajduje się w przedziale dojrzałości termicznej od fazy niedojrzałej na całym obszarze jednostki skolskiej w polskiej części jednostki borysławsko-pokuckiej i północno-zachodniej części jednostki śląskiej do fazy końcowej „okna ropnego” w południowo-wschodniej części jednostki śląskiej. W większości badanych poziomów warstw menilitowych występuje kerogen o niskiej zawartości siarki (typ II-D – Hunt & Hennet 1992). Jedynie lokalnie w północnej i przygranicznej części jednostki skolskiej oraz w utworach jednostki borysławsko-pokuckiej stwierdzono obecność ławic zawiera-

jących wysokosiarkowy kerogen typu II-S (II-B i II-A – Hunt & Hennet 1992). Jego obecność potwierdzają podwyższone zawartości: związków siarkowych w ekstrahowanych bituminach (Rospondek *et al.* 1997, Köster *et al.* 1998) oraz siarki w ropach naftowych akumulowanych w piaskowcach śródmenilitowych tych jednostek, które są genetycznie powiązane z kerogenem obecnym w łupkach menilitowych (Kotarba *et al.* 2005, 2007).

Górnokredowe warstwy inoceramowe jednostki skolskiej oraz istebniańskie jednostki śląskiej wykazują znacznie słabsze cechy macierzyste aniżeli warstwy menilitowe. Mimo że pomierzone zawartości węgla organicznego są niekiedy wysokie i w warstwach istebniańskich dochodzą do niemal 4% wag., to jednak wartości mediany są niskie i wynoszą jedynie 0.3% wag. dla warstw inoceramowych i 0.9% wag. dla warstwa istebniańskich. Równie niskie są zawartości rezydualnych węglowodorów i bituminów. Ponadto, obecność gazotwórczego kerogenu III typu i generalnie niski stopień dojrzałości termicznej wskazują, że te utwory są słabą skałą macierzystą.

Spośród wydzieleń litostratygraficznych kredy dolnej potencjalnym źródłem węglowodorów mogły być warstwy spaskie w jednostce skolskiej oraz warstwy wierzowskie i Iłockie w jednostce śląskiej i podśląskiej. Podobnie jak w utworach kredy górnej mimo względnie wysokich zawartości węgla organicznego, nawet do 12% wag., niska zawartość węglowodorów i bituminów znacząco obniża potencjał naftowy tych wydzieleń litostratygraficznych. Obecny w nich gazotwórczy kerogen III typu, z niewielkim udziałem morskiej materii organicznej, znajduje się w przedziale niskotemperaturowych przemian termogenicznych („okno ropne”). Warstwy spaskie i wierzowskie są potencjalnie macierzyste dla złóż gazu akumulowanych w kompleksach piaskowcowych w obrębie tych wydzieleń i wyżejleżących poziomów piaskowcowych (Kotarba 1998, Kotarba & Koltun 2006).

Autorzy składają serdeczne podziękowania Panom dr. Adamowi Kowalskiemu, mgr. inż. Tomaszowi Kowalskiemu i mgr. inż. Hieronimowi Zychowi za pomoc w analitycznych pracach badawczych oraz dr. Mariuszowi Rospondkowi za cenne uwagi i sugestie, które w znaczący sposób przyczyniły się do lepszego przedstawienia omawianych problemów.

Niniejsza publikacja jest efektem prac badawczych prowadzonych w ramach umowy projektu PBS/PUPW/6/2005.

LITERATURA

- Baskin D.K., 1997. Atomic H/C ratio of kerogen as an estimate of thermal maturity and organic matter conversion. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 81, 1437–1450.
- Berner R.A. & Raiswell R., 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: A new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 855–862.
- Bessereau G., Roure F., Kotarba M., Kuśmierk J. & Strzetelski W., 1996. Structure and hydrocarbon habitat of the Polish Carpathians. W: Ziegler P.A. & Horvath F. (Eds), *Peri-Thetys Memoir 2: Structure and Prospects Alpine Basins and Forelands, Mémoires du Muséum national d'Histoire naturelle*, 170, 343–373.

- Braun R.L. & Burnham A.K., 1991. *User's Manual for PMOD, a pyrolysis and primary migration model*. Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-MA-10-77789.
- Cisek B., Borys Z., Węgrzyn I., Droba J., Świętnicka G. & Zychowicz K., 1988. *Opracowanie profilu stratygraficznego oraz przekrojów geologicznych przez głębokie otwory Kuźmina 1 i Paszowa 1 wraz z opracowaniem próbek okruchowych w głębokości 7000–7541 m*. Archiwum OK PIG.
- Curtis J.B., Kotarba M.J., Lewan M.D. & Więclaw D., 2004. Oil/source rock correlations in the Polish Flysch Carpathians and Mesozoic basement and organic facies of the Oligocene Menilite Shales: insights from hydrous pyrolysis experiments. *Organic Geochemistry*, 35, 1573–1596.
- Espitalié J. & Bordenave M.L., 1993. Rock Eval pyrolysis. W: Bordenave M.L. (Ed.), *Applied petroleum geochemistry*, Technip, Paris, 237–260.
- Espitalié J., Deroo G. & Marquis F., 1985. La pyrolyse Rock Eval et ses applications. *Revue Institute Francais du Petrole*, 40–41, 563–579, 755–784.
- ten Haven H.L., Lafargue E. & Kotarba M., 1993. Oil/oil and oil/source rock correlations in the Carpathian Foredeep and Overthrust, south-east Poland. *Organic Geochemistry*, 20, 935–959.
- Hunt J.M., 1996. *Petroleum geochemistry and geology*. W.H. Freeman & Company, New York.
- Hunt J.M. & Hennet R.C., 1992. Modeling petroleum generation in sedimentary basins. W: Whelan J.K., Farrington J.W. (Eds), *Organic matter: Productivity, accumulation, and preservation in recent and ancient sediments*, Columbia University Press, New York, 20–52.
- Hunt J.M., Lewan M.D. & Hennet R.C., 1991. Modeling oil generation with time-temperature index graphs based on the Arrhenius equation. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 75, 795–807.
- Jankowski L., Kopciowski R. & Ryłko W., 2004. *Geological map of the Outer Carpathians: borderlands of Poland, Ukraine and Slovakia*. Polish Geological Institute, Warsaw.
- Jucha S., 1989. O poszukiwaniu przedłużenia fałdów wglębnych typu borysławskiego w Karpatach polskich. *Technika Naftowa i Gazownicza*, 2, 15–22.
- Koltun Y.V., 1992. Organic matter in Oligocene Menilite Formation rocks of the Ukrainian Carpathians: palaeoenvironment and geochemical evolution. *Organic Geochemistry*, 18, 423–430.
- Koltun Y.V., Espitalié J., Kotarba M., Roure F., Ellouz N. & Kosakowski P., 1998. Petroleum generation in the Ukrainian external Carpathians and the adjacent foreland. *Journal of Petroleum Geology*, 21, 265–288.
- Koopmans M.P., Carson F.C., Sinninghe Damsté J.S. & Lewan M.D., 1996. Biomarker generation from Type II-S kerogens in claystone and limestone during hydrous and anhydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 29, 1395–1402.
- Kotarba M.J., 1998. Isotopic and pyrolysis studies of organic matter and natural gases from the Flysch Carpathian strata of the Kuźmina-1 deep well. *American Association of Petroleum Geologists Annual Meeting*, Salt Lake City.

- Kotarba M.J. & Koltun Y.V. 2006. Origin and habitat of hydrocarbons of the Polish and Ukrainian parts of the Carpathian Province. W: Golonka J., Picha F. (Eds), *The Carpathians: Geology and Hydrocarbon Resources*, *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, 84, 395–443.
- Kotarba M.J., Więclaw D., Koltun Y.V., Lewan M.D., Marynowski L. & Dudok I.V., 2005. Organic geochemical study and genetic correlations between the Oligocene Menilite source rocks and oil and natural gas from surface seepages and from deep accumulations in the Starunia area (Ukrainian Carpathians). W: Kotarba M.J. (Ed.), *Polish and Ukrainian geological survey in 2004–2005 years in Starunia at the area of finds of woolly rhinoceroses and other extinct vertebrates*, Polish Geological Institute and “Geosphere”, Warszawa–Kraków, 125–146.
- Kotarba M.J., Więclaw D., Koltun Y.V., Kuśmierk J., Marynowski L. & Dudok I.V., 2007. Organic geochemical study and genetic correlation of natural gas, oil and Menilite source rocks in the San and Stryi rivers region (Polish and Ukrainian Carpathians). *Organic Geochemistry*, 38, 1431–1456.
- Kotlarczyk J., 1978. Stratygrafia formacji z Ropianki /fm/ czyli warstw inoceramowych w jednostce skolskiej Karpat fliszowych. *Prace Geologiczne Komisji Nauk Geologicznych PAN, Oddział w Krakowie*, 108.
- Kotlarczyk J., 1988. Geologia Karpat przemyskich – „szkic do portretu”. *Przegląd Geologiczny*, 36, 325–333.
- Kotlarczyk J. & Leśniak T., 1990. *Dolna część formacji menilitowej z poziomem diatomitów z Futomy w jednostce skolskiej polskich Karpat*. Wyd. AGH, Kraków.
- Köster J., Kotarba M., Lafargue E. & Kosakowski P., 1998a. Source rock habitat and hydrocarbon potential of Oligocene Menilite Formation (Flysch Carpathians, Southeast Poland): an organic geochemical and isotope approach. *Organic Geochemistry*, 29, 543–558.
- Köster J., Rospondek M., Schouten S., Kotarba M., Zubrzycki A. & Sinninghe Damste J.S., 1998b. Biomarker geochemistry of a foreland basin: Oligocene Menilite Formation in the Flysch Carpathians of Southeast Poland. *Organic Geochemistry*, 29, 649–669.
- Krevelen D.W. van, 1961. *Coal; Topology – Chemistry – Physics – Constitution*. Elsevier, New York.
- Kruger M.A., Masztalerz M., Solecki A. & Stankiewicz B.A., 1996. Organic geochemistry and petrology of oil source rocks, Carpathian Overthrust region, southeastern Poland – implications for petroleum generation. *Organic Geochemistry*, 24, 897–912.
- Leenheer M.J., 1984. Mississippian Bakken and equivalent formations as source rocks in the Western Canadian Basin. *Organic Geochemistry*, 6, 521–532.
- Lewan M.D., 1985. Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation. *Philosophy Translation of the Royal Society*, London, Serie A, 315, 123–134.
- Lewan M.D., Kotarba M.J., Curtis J.B., Więclaw D. & Kosakowski P., 2006. Oil-generation kinetics for organic facies with Type-II and -IIS kerogen in the Menilite Shales of the Polish Carpathians. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 3351–3368.

- Lewan M.D. & Ruble T.E., 2002. Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal open-system pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 33, 1457–1475.
- Lovering E.G. & Laidler K.J., 1960. A system of molecular thermochemistry for organic gases and liquids:II. Extension to compounds containing sulfur and oxygen. *Canadian Journal of Chemistry*, 38, 23–67.
- Malata T., Jankowski L., Kopciowski R. & Ryłko W., 2007. Korelacje litostratygraficzno-facjalne i mapy miąższości wydzielonych sekwencji depozycyjnych formacji fliszowych oraz molasowych. W: Górecki W. *et al.*, *Dokumentacja merytoryczna projektu PBS/PUPW/6/2005 pt. „Badania transgraniczne wglębnych struktur geologicznych brzeżnej strefy Karpat w aspekcie odkryć i udostępnienia nowych złóż ropy naftowej i gazu ziemnego”*, Blok II, Archiwum KSE AGH, Kraków.
- Matyasik I., 1994. Badania geochemiczne warstw menilitowych, inoceramowych i spaskich jednostki skolskiej fliszu karpackiego. *Nafta-Gaz*, 40, 234–243.
- Matyasik I. & Kupisz L., 1996. Geological and geochemical conditions of the hydrocarbon generation in the Menilite Beds from the south part of the Strzyżów Depression. *The 2nd Conference on the Geochemical and Petrophysical Investigations in Oil and Gas Exploration, Janowice 10–12.04.1996*, 179–197.
- Matyasik I. & Steczko A., 1998. Skały macierzyste w rejonie fałdu Potoka a charakter rop naftowych ze złóż bloku Jaszczwi. *Materiały III Symposium „Badania geochemiczne i petrofizyczne w poszukiwaniach ropy naftowej”*, Ustroń 17–1.11.1998, 161–171.
- Matyasik I., Such P. & Leśniak G., 2006. Ocena potencjału generacyjnego skał macierzystych oraz trendów zmian własności zbiornikowych w rejonie Rymanów-Targowisko-Iwonicz. *Prace Instytutu Nafty i Gazu*, 137, 1023–1029.
- Obermajer M., Fowler M.G. & Snowdon L.R., 1999. Depositional environment and oil generation in Ordovician source rocks from southwestern Ontario, Canada: organic geochemical and petrological approach. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 83, 1426–1453.
- Oszczypko N., 1997. The Early-Middle Miocene Carpathian peripheral foreland basin (Western Carpathians, Poland). *Przegląd Geologiczny*, 45, 1054–1063.
- Peters K.E. & Cassa M.R., 1994. Applied source rockgeochemistry. W: Magoon L.B., Dow W.G. (Eds), *The petroleum system – from source to trap*, *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, 60, 93–120.
- Rajchel J., 1990. Litostratygrafia osadów górnego paleocenu i eocenu jednostki skolskiej. *Zeszyty Naukowe AGH, Geologia*, 48.
- Rospondek M.J., Köster J. & Sinninghe Damsté J.S., 1997. Novel C26 highly branched isoprenoid thiophenes and alkane from the Menilite Formation, Outer Carpathians, SE Poland. *Organic Geochemistry*, 26, 295–304.
- Smith J.T., 1994. Petroleum system logic as an explorationtool in frontier setting. W: Magoon L.B., Dow W.G. (Eds), *The petroleum system – from source to trap*, *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, 60, 3–25.

- Sofer Z., 1984. Stable carbon isotope compositions of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 68, 31–49.
- Ślącza A., Krugłov S., Golonka J., Oszczytko N. & Popadyuk I., 2006. Geology and hydrocarbon resources of the Outer Carpathians, Poland, Slovakia, and Ukraine: General geology. W: Golonka J. & Picha F. (Eds), *The Carpathians: Geology and Hydrocarbon Resources*, *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, 84, 221–258.
- Tissot B. & Espitalié J., 1975. L'évolution thermique de la matière organique des sédiments: Application d'une simulation mathématique. *Revue Institut Français du Pétrole*, 30, 743–777.
- Tissot B., Durand B., Espitalié J. & Combaz A., 1974. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 58, 499–506.
- Więclaw D., 2002. *Geneza oligoceńskiej ropy naftowej polskich Karpat fliszowych – siarka organiczna w kerogenie warstw menilitowych a kinetyka procesu generowania węglowodorów*. Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków (rozprawa doktorska).
- Więclaw D., Kotarba M.J. & Koltun Y., 2007. Identification of kerogen type in the menilite shales of the Skole and Silesian units of the Polish and Ukrainian Carpathians. *23rd International Meeting on Organic Geochemistry, Torquay (England) 9–1.09.2007*, P22-MO.
- Więclaw D., Kotarba M.J., Kuśmierk J., Kowalski A. & Machowski G., 2008. Pionowa zmienność wskaźników macierzystości warstw menilitowych w wybranych profilach wschodniej części polskich Karpat Zewnętrznych. *Prace Instytutu Nafty i Gazu*, 150, 455–460.
- Żgiet J., 1961, Nowe dane o serii menilitowo-krośnieńskiej jednostki skolskiej w Karpatach rzeszowsko-sanockich. *Kwartalnik Geologiczny*, 5, 995–996.
- Żytko K., 1972, Profil dolnego odcinka otworu Jasień IG-1 koło Ustrzyk Dolnych (Karpaty). *Kwartalnik Geologiczny*, 16, 495–496.

Summary

The organic matter of the flysch strata in the eastern, border part of the Polish Outer Carpathians were geochemically characterized for the organic carbon content, its genetic type and thermal maturity. The result of geochemical recognition of organic matter was reconstructed to the original conditions, i.e. beginning of thermogenic transformation stage.

The studied material was sampled from the flysch cover of the eastern part of the Polish Outer Carpathians in the Boryslav-Pokuttya, Skole, Sub-Silesian and Silesian units (Fig. 1). It represents all lithostratigraphic horizons earlier indicated in, e.g. Krüge *et al.* 1996, Kotarba 1998, Curtis *et al.* 2004, Kotarba *et al.* 2005, 2007, Kotarba & Koltun 2006, as effective or potential source rocks, i.e. Menilite Beds, Upper Cretaceous (Inoceranian and Istebna Beds) and Lower Cretaceous (Spas, Lgota and Verovice Beds). They were characterized separately for each of the analyzed units. The source character of rocks was described

based on geochemical analyses of 875 samples of potential source rocks from 11 boreholes and 43 outcrops in the Polish part of the Outer Carpathians, as well as 5 outcrops in the Ukrainian border part (Fig. 1). The most of samples (568) were collected from the Menilite Beds, sampled in all units (Tab. 1). The analysis of presence of epigenetic hydrocarbons revealed their lack or minimum share, qualifying the entire population to detailed geochemical analysis (Figs 2, 3). The obtained result of recognition shows to high source character of the Menilite Beds and their high hydrocarbon potential in all analyzed units (Tab. 1, Figs 3, 4). The measured TOC and HI values reach even 20 wt. % and 900 mg HC/g TOC, respectively (Fig. 4). The dominating oil-prone Type-II kerogen, deposited in marine environment of normal salinity is generally immature or at early stage of „oil window” (Tabs 2–4, Figs 5–8). The results of the source-rock characteristics reveal that Menilite Beds are the main source-rock horizon of the Outer Carpathians.

From the Cretaceous strata there were collected 130 rock samples from Inoceramian and Istebna Beds (Upper Cretaceous), and 177 samples from Spas, Verovice and Lgota Beds (Lower Cretaceous) (Tabs 5, 6). The geochemical analyses also indicated that the remaining analyzed lithostratigraphic horizons meet the quantitative criteria and can supplement the hydrocarbon balance of the Outer Carpathians (Tabs 5, 6, Figs 9, 10). The presence of gas-prone Type-III kerogen, deposited in an environment similar to that of Menilite Beds, remains in the entire interval of low-temperature thermogenic processes (Figs 5–8).

Because of presence of Type-III kerogen in the Cretaceous-age lithostratigraphic complexes its kinetic parameters (activation energy – E_a and frequency factor – A_0) were assumed as standard values used in PetroMod software (Braun & Burnham 1991). In the Menilite Beds of the Silesian Unit low-sulphur Type-II kerogen occurs. Its kinetic parameters were taken from Lewan *et al.* (2006). E_a and A_0 values of organic matter dispersed in the Menilite Beds of the Skole Unit were calculated based on organic sulphur content after method describing by Lewan & Ruble (2002). Their average values in the individual areas, because of existence as well as low- and high-sulphur kerogens (Type-II and II-S according to Orr 1986 and Type-II-A, II-B, II-C and II-B after Hunt & Hennes 1992) changes in narrow range: activation energy (E_a) ca. 51–52 kcal/mol and frequency factor (A_0) $2.2 \cdot 10^{26} - 5.2 \cdot 10^{26}$ 1/m.a. (Tab. 7). In the Boryslav-Pokuttya Unit E_a and A_0 values are significantly lower: ca. 44 kcal/mol and $1.0 \cdot 10^{24} - 1.3 \cdot 10^{24}$ 1/m.a., respectively, because of domination there of high-sulphur Type-II-S kerogen (Tab. 7). The reconstructed primary TOC values of the most mature horizons of the Menilite Beds, based on conception of Baskin (1997), are almost twice as big as the recent ones (Fig. 11). The remaining lithostratigraphic divisions: Verovice, Lgota, Spas, Istebna and Inoceramian Beds, locally meet the source-rock requirements and can supplement the hydrocarbon balance of the Carpathians. The primary TOC values of the dominating there gas-prone Type-III kerogen are slightly higher from the recent values even for the most mature horizons (Fig. 11).